

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1870 . Jan.-Juni.

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 1

1870

A. VIALETTE

CPm 9

BERICHTE
DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT ZU BERLIN

3
1870
I

DRITTER JAHRGANG
1870
Januar bis Juni



(Nachdruck 1967)

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

BERICHTE DER DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
ZU BERLIN

Cpmg

BERICHTE
DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT ZU BERLIN



DRITTER JAHRGANG
1870
Januar bis Juni

(Nachdruck 1957)

VERLAG CHEMIE, GMBH. · WEINHEIM/BERGSTR.
JOHNSON REPRINT CORPORATION · NEW YORK
PRINTED IN
WEST GERMANY

Mittheilungen.

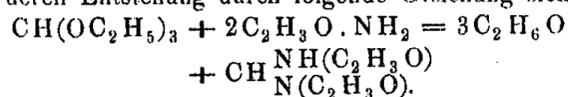
1. H. Wichelhaus: Ueber eine dem Cyanwasserstoff-Ammoniak isomere Base.

(Vorgetragen vom Verf.)

Vor einiger Zeit beschrieb ich*) einige Umwandlungen des Orthoameisensäure-Aethers, welche in der Absicht vorgenommen wurden, eine dem Cyanwasserstoff-Ammoniak isomere Base zu gewinnen, und die durch Formamid, Harnstoff und Guanidin bezeichnete Reihe der einfachsten Amid-Verbindungen des Kohlenstoffs zu vervollständigen.

Während die Versuche mit Ammoniak und Aethylamin, auch unter mannichfacher Abänderung der Bedingungen erfolglos blieben, bin ich jetzt auf einem kleinen Umwege zu dem gewünschten Ziele gekommen, unter Anwendung von Acetamid.

Wenn man Orthoameisensäure-Aether und Acetamid in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf 180° erhitzt, so findet man nachher neben Alkohol eine Ausscheidung weisser würfelförmiger Krystalle, deren Entstehung durch folgende Gleichung sich erklärt:



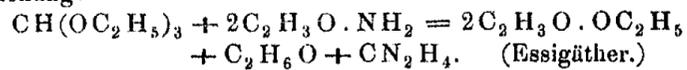
Diese Substanz ist ein Analogon des von Hrn. A. W. Hofmann aus Chloroform und Anilin, sowie aus Anilin und Phenylformamid mit Phosphorchlorid erhaltenen Methenyldiphenyl'diamins, welches, wie ich zeigte, (l. c.) auch aus dem Orthoameisensäure-Aether bei Einwirkung von Anilin entsteht; sie erhält daher den Namen Methenyldiacetyldiamin.

Von dieser Acetyl-Verbindung führt nun ein leichter Schritt zu dem gewünschten Resultat; denn ebenso, wie das Acetamid unter Aufnahme von Wasser in essigsaures Ammoniak übergeht, so verwandelt sich das Methenyldiacetyldiamin beim Erhitzen mit Wasser in das essigsaure Salz der gesuchten Base. Man kann dasselbe daher nicht umkrystallisiren; denn kaltes Wasser nimmt so gut wie Nichts davon auf und auch andere Lösungsmittel, namentlich Alkohol, sind nur zum Waschen geeignet. Uebrigens ist die Ausscheidung in den Röhren so rein, dass gleich durch die erste Analyse die obige Formel ausser Zweifel gesetzt wurde.

Das Methenyldiacetyldiamin ist aber nicht das einzige Product der erwähnten Reaction; man bemerkt deutlich beim Oeffnen der Röhre den charakteristischen Geruch des Essigäthers und es liegt auf der Hand, dass bei anderm Verlaufe der Umsetzung die freie Base

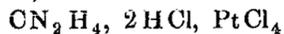
*) Diese Berichte II, 115.

an Stelle von deren Acetyl-Verbindung entstehen muss nach der Gleichung:

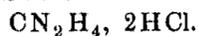


In der That erhält man aus der von den Krystallen abfiltrirten, alkalisch reagirenden Lauge auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid eine reichliche Ausscheidung goldgelber Krystalle, aus denen sich das salzsaure Salz der Base gewinnen lässt.

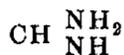
Dieses schöne Platindoppelsalz wird auch zweckmässig aus dem nicht sehr gut krystallisirten, oben erwähnten essigsäuren Salz zunächst dargestellt, indem man mit Salzsäure auf dem Wasserbade einengt und Platinchlorid zusetzt; es ist nach der Formel:



zusammengesetzt. Dem entsprechend ergab sich die Formel des daraus erhaltenen salzsauren Salzes als:

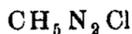


Die Base CN_2H_4 , die in freiem Zustande noch näher zu untersuchen bleibt, die ich aber schon jetzt als Amidomethenylimid:

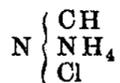


bezeichnen zu dürfen glaube, ist also zweisäurig.

Herr A. Gautier hat vor zwei Jahren *) eine Verbindung



beschrieben, deren Constitution er unter Zuziehung der Hypothese, dass der Stickstoff fünfwerthig sein könne, durch die Formel



andeutete. Wenn man diese Hypothese heute fallen lässt und in Betracht zieht, dass die erwähnte Verbindung schon unter 100° in Salmiak und Blausäure zerfällt, so erscheint dieselbe als das Ammoniak-salz der Gautier'schen Säure

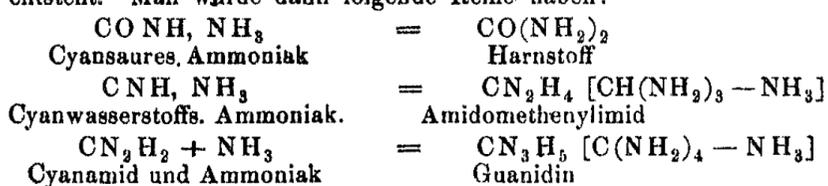


die durch directe Vereinigung von Salzsäure und Blausäure entsteht; sie würde mit einem salzsauren Salz des Amidomethenylimids isomer sein, wenn ein solches mit 1 Mol. HCl existiren könnte.

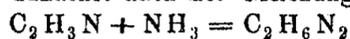
Dass die neue Base ferner mit dem Cyanwasserstoff-Ammoniak nur isomer ist, geht zur Genüge daraus hervor, dass die hier beschriebenen Verbindungen keine Blausäure-Reaction zeigen. Es tritt aber die Frage auf, ob es möglich ist, Blausäure und Ammoniak zu einem einzigen Molekül zusammenzulegen, welches dann ohne Zweifel Amidomethenylimid sein würde, ebenso wie durch Synthese von Cyansäure

*) Compt. rend. LXV, 472.

und Ammoniak Harnstoff, von Cyanamid und Ammoniak Guanidin entsteht. Man würde dann folgende Reihe haben:



Wenn nun aber auch die bekannte Beständigkeit des sogenannten Cyanammoniums bei höherer Temperatur diese Umwandlung ausschliessen sollte, so deutet sich eine Reihe mehr versprechender Analogie-Versuche an; man kann erwarten, dass durch Einwirkung von Ammoniak auf die Nitrile die Homologen des Amidomethenylimids entstehen und zwar zunächst nach der Gleichung:



durch Synthese von Acetonitril und Ammoniak aller Wahrscheinlichkeit nach Acediamin; denn die letztere Base ist gewiss mit Recht von Hrn. A. W. Hofmann schon vor längerer Zeit^{*)} als Methenyldiamin $\left. \begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_3)'' \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}_2$ bezeichnet worden.

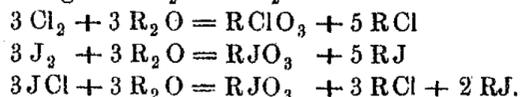
Ich hoffe, bald Gelegenheit zu haben, diese flüchtigen Andeutungen zu vervollständigen, um so mehr, als mir auch die Anwendung des Acetamids zur Bildung von Basen aus den Aethern wohl der Verallgemeinerung werth erscheint.

2. Jul. Philipp: Beitrag zur Kenntniss des Dreifach-Chlorjods.

(Vorgetragen vom Verf.)

Das Dreifach-Chlorjod verhält sich nicht, wie die übrigen Trichloride, gegen Reagentien; es giebt, mit Alkalien behandelt, keine jodige Säure, sondern Jodsäure unter Ausscheidung von Jod, welche Reaction mit der Annahme leicht in Einklang zu bringen ist, dass das JCl_3 kein einfaches Molekül, sondern eine Zusammenlagerung der Moleküle JCl und Cl_2 ist. Diese Constitution wird nun durch eine Reaction des Dreifach-Chlorjods vollkommen bestätigt.

Denken wir uns Einfach-Chlorjod auf einen Ueberschuss der Basis eines einwerthigen Metalls wirkend, so tritt dieselbe Reaction ein, wie bei der Einwirkung von Cl_2 oder J_2 auf die Basis:



^{*)} Jahresb. für 1865, S. 417.

Bei der Wirkung von Chlor auf diese Produkte, bei Anwesenheit überschüssiger Basis, und namentlich in der Siedehitze, ist die Möglichkeit zur Bildung von Perjodaten gegeben. Ist nun $JCl_3 = JCl + Cl_2$, so muss sich, wenn dasselbe mit Basen zusammengebracht wird, unter gewissen Umständen die Bildung von Perjodaten erwarten lassen. Dieser Fall tritt ein bei der Einwirkung von JCl_3 auf überschüssiges Silberoxyd. Wenn man Silberoxyd mit Wasser kocht und während des Kochens die Flüssigkeit, welche entsteht, wenn man in wenig Wasser suspendirtes Jod durch Einleiten von Chlor auflöst, allmählich einträgt, so zwar, dass das Silberoxyd stets im Ueberschuss bleibt, so entsteht basisches Silberperjodat, welches man leicht auf diese Weise anhäuft, dass man das gebildete Chlorsilber und überschüssige Silberoxyd mit verdünntem Ammoniak hinwegnimmt und den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Die abgegossene Lösung giebt alsdann mit Ammoniak den bekannten braunen Niederschlag, der sich im Ueberschuss von Ammoniak wieder auflöst, bei Neutralisation mit Salpetersäure wieder erscheint u. s. w. Ein besonderer Versuch zeigte, dass sich ein Gemenge von Silberjodat und Silberoxyd, unter Wasser mit Chlor behandelt, in Perjodat verwandelt. — Es ist klar, dass diese Reaction nur bei Anwendung von Silberoxyd eintreten kann, nicht aber bei der Einwirkung von Dreifach-Chlorjod auf Alkalien, da in diesem Falle das Chlor entweder auf das durch die Einwirkung von JCl entstehende Jodkalium, resp. Jodnatrium einwirkt, oder wenn dies wegen der Gegenwart freien Alkali's nicht geschieht, durch die Anwendung eines dieser Salze jedenfalls die Bildung von Perjodat, wie ich früher gezeigt habe, verhindert werden würde. —

Leider ist bei der Einwirkung von Chlorbrom ($BrCl_3$) auf Silberoxyd nicht die Bildung von Ueberbromsäure zu erwarten, weil ein Gemenge von Silberbromat und Silberoxyd bei der Behandlung mit Chlor keine Ueberbromsäure liefert.

3. P. W. Hofmann: Ueber Schwefelsäure-Fabrikation.

(Vorgetragen vom Verf.)

Bei der Schwefelsäure-Fabrikation dient bekanntlich die Salpetersäure zur Uebertragung des Sauerstoffs der Luft auf die schweflige Säure, man müsste also theoretisch mit einer gegebenen Menge Salpetersäure eine unbegrenzte Quantität Schwefelsäure darstellen können, dass dies nicht der Fall ist, darf nicht wundern, da bei jeder Fabrikation gewisse Verluste eintreten; jedoch sind diese Verluste der Salpetersäure bei der Schwefelsäure-Fabrikation so bedeutend, dass man sie ganz besonderen chemischen Reactionen zuschreiben muss. Diese zu

studiren war seit längerer Zeit meine Aufgabe, und obgleich weit entfernt, dieselbe gelöst zu haben, erlaube ich mir doch schon jetzt der Gesellschaft die seither gefundenen Resultate vorzulegen.

Leitet man schweflige Säure in mit Salpetersäure geschwängerte Schwefelsäure, welche das spec. Gewicht von 58—60° Baumé besitzt, so wird die Salpetersäure in Verbindungen reducirt, die mit der vorhandenen concentrirten Schwefelsäure die sogenannten Bleikammerkrystalle bilden, ohne dass dabei merkbare Mengen von Stickstoffoxydul gebildet würden.

Ganz anders verhält sich dagegen die Sache, wenn anstatt der 60° B. Schwefelsäure eine mit Salpetersäure geschwängerte verdünnte Schwefelsäure angewandt wird, die z. B. 50° B. hat. In diesem Falle wirkt die schweflige Säure früher eingreifend auf die Salpetersäure ein, es bildet sich eine nicht unbedeutende Menge Stickstoff oder, was für den Schwefelsäure-Fabrikanten ungefähr von derselben Bedeutung ist, Stickstoffoxydul. Die Erklärung scheint einfach darin zu suchen zu sein, dass im letzteren Falle keine concentrirte Schwefelsäure vorhanden ist, mit welcher sich die höheren Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zu Bleikammerkrystallen vereinigen könnten.

Nach Feststellung dieser Thatsachen suchte ich bei der Schwefelsäure-Fabrikation auf folgende Weise davon Nutzen zu ziehen:

Ich verringerte in der ersten Kammer (sogen. Tambour) den Dampfstrahl in der Weise, dass nur 60° B. Schwefelsäure producirt wurde, und fand sofort die Laboratoriums-Versuche in der Art bestätigt, dass eine viel geringere Quantität Salpetersäure für dieselbe Menge Schwefelsäure nöthig war. Beobachtet man ausserdem noch die Vorsichtsmassregel, dass man, wenn durch ein Versehen das spec. Gewicht der Kammersäure gefallen ist, man dasselbe durch Zusatz von 66° Schwefelsäure wieder auf 60° B. erhöht, so lässt sich dadurch ein geringerer Verbrauch von 1 Pfd. Salpetersäure für 100 Pfd. Schwefel erzielen.

4. Ferd. Tiemann: Neue Guanidin - Abkömmlinge.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XL)*.)

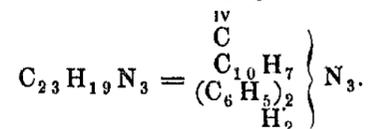
(Vorgetragen vom Verf.)

Nach einer von Hrn. Prof. Hofmann vor einiger Zeit mitgetheilten Reaction**) habe ich versucht, einige weitere Abkömmlinge des Guanidins durch Entschwefeln von substituirten Sulfoharnstoffen in Gegenwart von Aminbasen darzustellen und erlaube mir der Gesellschaft folgende Resultate mitzutheilen.

*) I—X in Jahrg. 1868, XI—XXXIX in Jahrg. 1869 der Berichte.

**) Hofmann, Berichte 1869. 455.

Naphtyldiphenylguanidin.

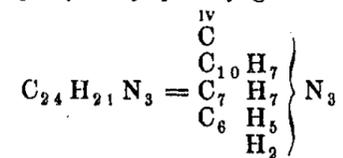


Erhitzt man gleiche Moleküle von Diphenylsulforcarbamid und Naphtylamin zusammen in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Bleioxyd, so gelingt es, den Schwefel nach einiger Zeit vollständig als Schwefelblei zu fällen. Nachdem man filtrirt und aus dem Filtrat den Alkohol verjagt hat, bleibt ein harzartiger Rückstand, welcher sich vollständig in verdünnter Salzsäure löst. Concentrirte Salzsäure fällt aus dieser Lösung das salzsaure Salz des Naphtyldiphenylguanidins. Die freie Base konnte durch langsames Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung nur in krystallinischen Krusten erhalten werden; sie schmolz in diesem Zustande bei 155°.

Das chlorwasserstoffsäure Salz scheidet sich aus seiner Lösung in heisser Salzsäure in undeutlichen Krystallen ab, es giebt mit Platinchlorid ein krystallinisches Doppelchlorid. Das Nitrat der Base ist schwerlöslich und ebenfalls krystallinisch.

Die Verbindung wurde durch die Analyse des salzsauren Salzes und des Platindoppelsalzes als solche charakterisirt.

Naphtyltolylphenylguanidin:



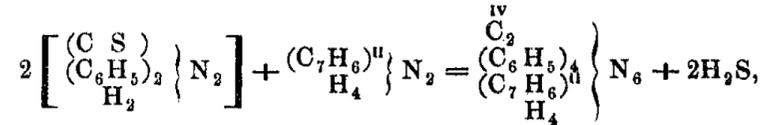
Das durch Zusammenbringen von Phenylsenföl mit Toluidin erhaltene Phenyltolylsulforcarbamid lässt sich in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Naphtylamin durch Bleioxyd leicht entschwefeln. Destillirt man von dem Product der Entschwefelung nach der Filtration den Alkohol ab, so bleibt ein harzartiger, in der Kälte spröder Rückstand, welcher sich bei genügender Zerkleinerung vollständig in heisser, etwas verdünnter Salzsäure löst. Beim Erkalten krystallisirt das chlorwasserstoffsäure Salz der obigen Base aus. Die freie Base habe ich bis jetzt nur als helles, sprödes Harz erhalten, welches schon unter 60° schmilzt. Das salpetersäure Salz ist krystallinisch und schwerlöslich. Das salzsaure Salz bildet mit Platinchlorid ein krystallinisches, schwerlösliches Doppelchlorid.

Die Analysen des chlorwasserstoffsäuren und des Platindoppelsalzes stellten die obige Verbindung als chemisches Individuum fest.

Die neue Reaction habe ich ferner auf die Diamine und speciell

auf Toluyldiamin ausgedehnt und gefunden, dass sich dabei ein verdoppeltes, durch die Toluyengruppe zusammengehaltenes Guanidin bildet.

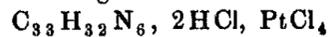
Der Process verläuft nach der Gleichung:



wonach die Verbindung ein Dicarbotetraphenyltoluylhexamin oder ein Tetraphenyltoluylendiguanidin genannt werden muss. Die Art ihrer Darstellung ist dieselbe wie die der vorherbeschriebenen Verbindungen, nur lässt man in diesem Falle 2 Mol. Diphenylsulfoharnstoff auf 1 Mol. Toluyldiamin wirken. Der Umstand, dass das chlorwasserstoffsäure Salz krystallinisch und in concentrirter Salzsäure schwerlöslich ist, dient auch hier dazu, die Verbindung rein zu gewinnen.

Die freie Base wird aus den Lösungen ihrer Salze durch Ammoniak und Alkalihydrat als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt, welcher beim Erwärmen zu einem hellen, in der Kälte spröden, bei 76° schmelzenden Harze zusammengeht. Die Base ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich, konnte aber aus keinem dieser Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden. Das Nitrat derselben zeichnet sich durch besondere Schwerlöslichkeit aus. Das salzsaure Salz bildet mit Platin- und Goldchlorid charakteristische Doppelsalze.

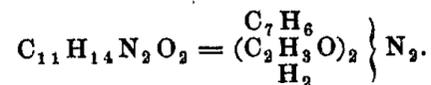
Zur Feststellung der Formel wurde das Platindoppelsalz analysirt, welches die Zusammensetzung



besitzt.

Ausser den Guanidin-Abkömmlingen sind von mir noch einige andere Derivate des Toluyldiamins untersucht worden, über die ich schon jetzt das Folgende mittheile:

Diacettoluyldiamin



Durch mehrstündiges Erhitzen von Toluyldiamin mit Eisessig (1:2 Moleküle) mit aufsteigendem Kühler erhält man eine Verbindung, welche in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und aus ersterem Lösungsmittel beim Erkalten in glänzenden, bei 221° schmelzenden, langen, weissen Nadeln krystallisirt. Die davon gemachte Kohlen- und Wasserstoffbestimmung charakterisirt sie als Diacettoluyldiamin; sie ist daher mit der von R. Koch*) vor einigen

*) Koch, Compt. rend. 68. 1568.

Monaten durch Erhitzen von Toluylendiamin mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Verbindung identisch.

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure in der Kälte erhält man aus diesem Körper leicht das Nitrodiacettoluylendiamin, welches auch beim Kochen schwerlöslich in Wasser, Alkohol und Aether ist und daraus in feinen, mikroskopischen Nadeln krystallisirt.

Die Verbindung schmilzt bei 240° noch nicht; kochende Natronlauge verwandelt sie in einen in Alkohol leicht löslichen Körper, welcher entweder das Nitromonacettoluylendiamin oder das Nitrotoluylendiamin ist.

Ueber diese Verbindung werde ich der Gesellschaft weitere Mittheilung machen.

5. Christian Hansen: über Aethylverbindungen des Thallium.
(Vorläufige Mittheilung, eingegangen Ende Decbr. 1869, verlesen in der Sitzung von Hr. Wichelhaus.)

Eine Reihe von Versuchen, diese Körper nach Analogie der Darstellung der bekannten Aethylverbindungen anderer Metalle zu erhalten ergaben sämtlich ein negatives Resultat. Ich versuchte die Aethylverbindungen des Thallium zu erhalten:

1. Durch Einwirken von Zinkaethyl auf Thalliumchlorür.
2. Durch Einwirken von Jodaethyl auf metallisches Thallium.
3. Durch Einwirken von Zinkaethyl auf metallisches Thallium.
4. Durch Einwirken von Jodaethyl auf eine Legirung von Thallium und Natrium im Verhältniss von 6 Th. auf 1 Th.

Der Umstand, dass Thalliumchlorür auf Zinkaethyl nicht einwirkt, schien mir in der Unlöslichkeit dieser Verbindung in der Flüssigkeit zu liegen. Ich versuchte die von Nicklès beschriebene *) Verbindung von Thalliumtrichlorid mit Aether anzuwenden. Diese Verbindung, nach Nicklès von der Formel $\text{TlCl}_3, 2\text{C}^4\text{H}^5\text{O HCl} + 2\text{HO}^{**}$, erhält man, indem man trocknes Chlorgas in wasserfreien Aether leitet, in welchem Thalliumchlorür suspendirt ist. Das Thalliumchlorür löst sich und es bildet sich eine an der Luft rauchende, gelbe, bei längerem Stehen braun werdende Flüssigkeit. Aus dem Verhalten dieser Lösung glaube ich annehmen zu dürfen, dass sie Thalliumtrichlorid in Lösung enthält, zugleich sind darin aber stets reichliche Mengen organischer, chlorhaltiger Körper, ohne Zweifel Produkte der Einwirkung von Chlor auf den Aether.

Zinkaethyl wirkt auf diese Lösung sehr heftig und unter starker Erhitzung ein. Ich versetzte dieselbe, bei beständiger Abkühlung, mit einer ätherischen Lösung von Zinkaethyl, bis keine Einwirkung mehr

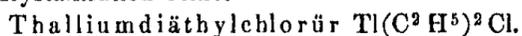
*) Compt. rend. LVIII. 537.

**) C = 6.

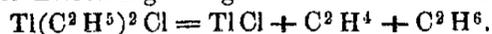
stattfand. Die Versuche, aus dem Produkt, einer klaren, bräunlichen Flüssigkeit, das Thalliumtriäthyl, welches ich darin vermuthete, zu erhalten, scheiterten an der Schwierigkeit, dasselbe von den chlorhaltigen Zersetzungsprodukten des Aethers zu trennen.

Bei der Destillation der Flüssigkeit ging, nachdem der Aether entfernt war, ohne dass ein constanter Siedepunkt beobachtet werden konnte, von 110—170° eine an der Luft rauchende (von Chlorwasserstoffentwicklung) Flüssigkeit über; alle Fractionen derselben enthielten Thallium, aber die höher siedenden am reichlichsten.

Ich habe daher, und zwar mit gutem Erfolge, versucht, aus dem in dem Produkt vermutheten Thalliumtriäthyl erst das Thalliumäthylchlorür zu erhalten. Dieser letzte Körper bildet sich leicht beim Schütteln des directen Produkts der oben genannten Einwirkung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wobei man vortheilhaft zuletzt gelinde erwärmt. Wenn der Aether abdestillirt war, so hatten sich meist schon reichliche Mengen einer weisslichen rahmähnlichen Krystallmasse abgeschieden, von der durch vorsichtiges Verdampfen der wässrigen Lösung noch mehr erhalten wurde. Diese Substanz ist nach der Reinigung durch wiederholte Krystallisation reines



Dasselbe ist ein in heissem Wasser, Aether und Alkohol löslicher, in seideglänzenden Schuppen krystallisirender Körper. Er färbt sich am Lichte fast genau wie Chlorsilber (übrigens verhält sich reines Thalliumchlorür, meiner Beobachtung zufolge, ähnlich). Beim langsamen Erhitzen bis 225° findet kein Schmelzen, sondern nur Verkohlung der Substanz statt. Beim plötzlichen Erhitzen explodirt der Körper unter Bildung von Thalliumchlorür und einem Gase. Da die Natur dieses Gases für die Zusammensetzung der Verbindung von Wichtigkeit schien, so habe ich dasselbe analysirt, indem ich die Erhitzung in einem geschlossenen Rohr ausführte. Die Analyse des entstandenen Gases ergab, dass es ein Gemenge von Aethylen und Aethylwasserstoff war. Die Zersetzung erfolgt darnach nach der Gleichung:



Eine Analyse der krystallisirten, über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrockneten Verbindung ergab Folgendes.

Aus 0,3085 Gramm Substanz wurden erhalten 0,1620 CO² und 0,0905 H²O; dieselbe wurde mit chromsaurem Blei verbrannt.

In 0,1654 Gramm Substanz war enthalten 0,02018 Cl — nach der Methode von Carius bestimmt.

Hieraus ergibt sich Folgendes.

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ti}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{Cl}$
Kohlenstoff	16,30	16,13
Wasserstoff	3,40	3,36
Chlor	12,20	11,93
Thallium	—	68,58

Die Bestimmung des Thallium ergab keine sicheren Resultate. Ich versuchte es als schwefelsaures Salz zu bestimmen, erhielt jedoch statt 68,58 Proc. — 71,29 Proc. Ich hoffe im weiteren Verlauf dieser Arbeit eine bessere Methode zur quantitativen Bestimmung des Thallium ansfindig machen zu können.

Aus dem Thalliumdiäthylchlorür erhielt ich durch Zerlegung mit schwefelsaurem Silber in wässriger Lösung das

Schwefelsaure Thalliumdiäthyl $(\text{TI}[\text{C}^2\text{H}^5]^2)^2\text{SO}^4$.

Es ist eine in Wasser, Aether und Alkohol lösliche Substanz, aus diesen Flüssigkeiten in Blättchen krystallisirend.

Ich bestimmte die Schwefelsäure in der Verbindung und erhielt aus 0,3945 Gramm 0,1484 schwefelsaures Baryum, woraus sich ein Gehalt von 12,69 Proc. ergibt. Die Berechnung ergibt für die Verbindung nach obiger Formel 12,90 Proc.

Ebenso erhielt ich durch Zerlegung mit salpetersaurem Silber in wässriger Lösung das

Salpetersaure Thalliumdiäthyl — $\text{TI}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{NO}^3$, ein Körper, welcher sich in seinen Eigenschaften genau der vorigen Verbindung anschliesst. Ausgezeichnet ist er vor der vorigen Verbindung durch raschere Zersetzung beim Erhitzen.

Die Analyse ergab in 0,2260 Gramm Substanz — 0,0645 CO^2 und 0,1160 H^2O . Die Substanz wurde mit chromsaurem Blei verbrannt.

Hieraus ergibt sich:

	Gefunden	Berechnet für $\text{TI}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{NO}^3$
Kohlenstoff	3,14	3,08
Wasserstoff	15,00	14,81

Ich bin mit der weiteren Untersuchung der Aethylverbindungen des Thallium beschäftigt und hoffe aus dem Thalliumdiäthylchlorür das Thalliumtriäthyl rein und auch die übrigen Verbindungen zu erhalten. Selbstverständlich müssen auch über die Molekulargrösse der hier genannten Verbindungen noch weitere Versuche entscheiden.

Carius' Laboratorium zu Marburg. December 1869.

6. J. Schoras: Vorlesungs-Versuche.

(Eingegangen am 29. Decbr. 1869 und 3. Januar 1870, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

I. Ueber einige Wirkungen der Sonnenstrahlen.

Um die Reductionsfähigkeit der Oxalsäure auf Metallchloride nachzuweisen, kocht man bekanntlich eine mit Oxalsäure versetzte Goldchloridlösung, wodurch sich das Gold metallisch ausscheidet; man führt

dann in der Regel gleichzeitig an, dass eine Lösung von Quecksilberchlorid unter den gleichen Bedingungen, nämlich bei Gegenwart von Oxalsäure und beim Erhitzen, zu Chlorür reducirt werde. Wird letzterer Versuch wirklich in einer Vorlesung vorgenommen, so tritt wohl eine schwache Trübung von etwas ausgeschiedenem Quecksilberchlorür ein; indess drängt die kostbare Zeit einer interessanten Vorlesung dazu, den Versuch, obgleich unvollendet, unbefriedigt bei Seite zu schieben. Man kann sich auch leicht überzeugen, dass die genannte Reaction, selbst nach längerem Kochen nur sehr unvollständig ist. Anders ist es aber, wenn man eine solche mit Oxalsäure versetzte Quecksilberchloridlösung den Wirkungen des direkten Sonnenlichtes aussetzt. Nach einigen Minuten beginnt eine reichliche Ausscheidung von Quecksilberchlorür und zwar in Form von perlmutterglänzenden Blättchen, die durch den lebhaften Reflex der Sonnenstrahlen, denen sie ihr Dasein verdanken, einen wirklich hübschen Anblick gewähren. Der bei 110° getrocknete Niederschlag enthielt 15,2 Proc. Chlor und ist demnach Quecksilberchlorür. Dieser sowie die folgenden Versuche wurden in der Juli-Sonne ausgeführt.

Wird eine Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so tritt plötzlich eine vollständige Fällung von Berlinerblau ein und statt der intensiv blauen und undurchsichtigen Flüssigkeit hat man eine wasserhelle, farblose Lösung vor sich.

Die Reduction, welche die Oxalsäure im Sonnenlichte auf Uran- und Eisenoxydsalze ausübt, ist bekannt; so verwandelt sich z. B. eine mit Oxalsäure versetzte Eisenchloridlösung in Eisenchlorür unter Entwicklung von Kohlensäure. Weniger aufgeklärt, obschon von einer hohen technischen Bedeutung ist das Verhalten einer mit Weinsäure versetzten Eisenchloridlösung. Eine solche Lösung wird beim Verfahren, Photographieen mittelst Kohle anstatt mit den ebenso kostbaren wie vergänglichen Silberpräparaten darzustellen, in Anwendung gebracht. Eine mit genannter Eisenlösung präparirte Collodion-Platte, im Dunkeln getrocknet, erlangt an den vom Lichte getroffenen Stellen die Fähigkeit, fein zertheilte Körper wie Graphitpulver, Englisch-Roth und andere Metalle und Metalloxyde mit grosser Energie und dauernd zurückzuhalten. Die Menge des an jedem einzelnen Punkte adhären- den Pulvers hängt von der grösseren oder geringeren Intensität des aufgefallenen Lichtes ab, wodurch die verschiedenen Töne und Schattirungen und somit die stereometrische Darstellung des Gegenstandes ermöglicht wird. Die Praktiker sagen, dass das Eisensalz an den von dem Lichte getroffenen Stellen hygroskopisch geworden und dadurch das Anhaften der pulverförmigen Körper bedingt sei. Wie dem auch sei, die Wirkung des Lichtes ist auch hier ein Oxydations- resp. ein Reductionsprocess. Eine mit Weinsäure versetzte, intensiv gelb gefärbte Eisenchloridlösung entfärbte sich vollständig, wenn

sie dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt wurde; ein Beweis, dass Reduction eingetreten war, wie dies auch a priori der Analogie mit Oxalsäure gemäss, zu erwarten war. Setzt man eine Lösung von Eisenoxydhydrat in Weinsteinsäure, also weinsaures Eisenoxyd der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes aus, so gewahrt man bald eine reichliche Abscheidung eines krystallinischen, gelblich grün gefärbten Pulvers. Da nun auch hier Reduction und somit Oxydation eintritt und zwar ohne alle Gasentwicklung, so muss sich bei dieser Reaction die Weinsteinsäure oxydiren. Ich behalte mir die Aufklärung des hier in Rede stehenden Vorgangs vor, glaube aber aussprechen zu müssen, dass ein vielseitigeres Studium ähnlicher Reactionen die so dunkeln Vorgänge im Pflanzen-Organismus unserem Verständniss sicherlich näher führen dürfte.

II. Ueber eigenthümliche Farbenerscheinungen gewisser Platincyan-Metalle.

Gmelin war es, der zuerst das Kalium-Platincyanür kennen lehrte, worauf Quadrat und Schafarik bald nachher ähnliche Platinverbindungen darstellten. Es war aber erst Martius, der in einer gewissenhaften und sehr verdienstvollen Arbeit die Serie dieser Verbindungen vervollständigte und die chemische Zusammensetzung der einzelnen Salze fixirte. Viele dieser Doppelsalze zeichnen sich bekanntlich durch einen lebhaften Di- und Trichroismus aus und veranlasste mich die Pracht der Farbenerscheinungen, welche die Krystalle zeigen, einzelne dieser Platincyandoppelsalze darzustellen. Ich bemerkte dabei, dass namentlich das Calcium- und Magnesiumsalz ihr sog. Krystallwasser schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur vollständig abgeben, dasselbe aber nach dem Erkalten ebenso leicht wieder aufzunehmen im Stande sind. Da nun die wasserlosen Salze weiss, die wasserhaltigen aber gefärbt sind; so lassen sich mit genannten Salzen imprägnirte und gefärbte Stoffe wie Papier etc. durch blosse Temperaturerhöhung entfärben, nehmen aber beim Abkühlen mit mehr oder minderer Leichtigkeit das Krystallwasser und mit diesen ihre ursprüngliche Farbe wieder an.

Tränkt man einen Papierstreifen etwa mit einer Lösung von Magnesium-Platincyanür, so färbt sich derselbe nach dem Trocknen lebhaft roth und genügt es, denselben nur einer geringen Temperaturerhöhung auszusetzen, um das dem Salze angehörige Wasser auszutreiben und dadurch die rothe Farbe vollständig zu vernichten. Nach dem Abkühlen stellt sich die ursprüngliche Färbung allmählich wieder her und kann ihr Wiedererscheinen durch wiederholtes Anhauchen beschleunigt werden.

Ein mit Calcium-Platincyanürlösung imprägnirtes Papier, das sich nach dem Trocknen lebhaft kanariengelb färbt, wird durch gelindes

Erwärmen farblos, resp. weiss; entfernt man dann aber das Object aus der warmen Atmosphäre, so genügt schon ein einmaliges Anhauchen, um das Gelb augenblicklich und zwar noch lebhafter wie zuvor auf dem Papiere glänzen zu sehen. Das Calciumsalz ist also für die Wiederaufnahme des Wassers weit empfänglicher als das entsprechende Magnesiumsalz, was wohl in dem verschiedenen Gehalte an Krystallwasser, das diesen beiden Salzen angehört, seine Erklärung findet. Dass indess die Farbenercheinungen des Calciumsalzes bei dem gelben Lichte unserer Gasflammen nicht viel Effect machen, ist selbstverständlich und müsste man sich des Magnesiumlichtes bedienen, wollte man sich Abends das Vergnügen machen, besagte Erscheinungen zu beobachten. Nicklés hat bekanntlich schon vor längerer Zeit die Thatsache kennen gelehrt, dass das Magnesiumlicht die Farben in ihrer Eigenthümlichkeit wie bei Tageslicht erscheinen lässt.

Das entsprechende Bariumsalz ist ebenfalls gelb färbend. Da diese Farbe aber durch Temperaturerhöhung nicht so leicht verschwindet, so ist das Salz weit weniger als das eben beschriebene Calciumsalz für diese Versuche geeignet. Wendet man indess ein Gemenge von Bariumsalz mit einem anderen Platincyan-Metalle, etwa mit Kalium-Platincyanür an, so erhält man beim Imprägniren von Stoffen mit der Lösung eines solchen Salzgemenges nach dem Trocknen zwar eine unscheinbare blassgelbe Farbe, dieselbe hat aber nun die Fähigkeit beim Erwärmen durch Gelb, Orange in Roth überzugehen, das seinerseits bei weiterem Erwärmen wieder verschwindet und sich in das ursprüngliche Gelblich-Weiss umwandelt. Ueberlässt man nun den erwärmten Gegenstand sich selbst, so entwickelt sich schon während des Abkühlens die Färbung wieder und durchläuft nun ohne weiteres Eingreifen des Experimentirenden die ganze Farbenskala von Gelb durch Orange in Roth, um schliesslich in einem kraftlosen Gelblich-Weiss zu verenden. Das letztere Roth kann auch durch ein einmaliges Anhauchen vernichtet werden. Hat man das Bild einer Rose, z. B. oder eine künstlich gefertigte Blumencorolla mit einem Gemenge von dem in Rede stehenden Barium- und Kaliumsalze gefärbt, so hat es den Anschein, als ob sich das betreffende Blumenstück durch das vorhergegangene Erwärmen in seinem natürlichen Farbenschmuck entfaltetete.

Dieser amüsante Versuch, der durchaus keinen Anspruch auf wissenschaftliche Bedeutung macht, ist dennoch sehr geeignet, auch dem Unbefangenen, der noch nicht das Verständniss für wissenschaftliche Forschung besitzt, die Macht der Chemie fassbar vor Augen zu führen. Indess muss wegen der Giftigkeit dieser Salze davon abgesehen werden, diese und ähnliche Stoffe aus Gewinnsucht im Publikum zu verbreiten und müsste überhaupt eine derartige Gewissenlosigkeit von den Chemikern principiell mit Verachtung gestraft werden,

selbst auch dann, wenn die Sanitäts-Polizei keine Veranlassung nehmen sollte einzuschreiten.

Das Lithium-Platincyanür ist an der Luft zerfliesslich und daher zum Färben schon ungeeignet. Dagegen zeigt das entsprechende Ammoniumsalz, in der Porcellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, auf der weissen Porcellanfläche die sonderbarsten, braunrothen Farbennüancen.

Dass die in Rede stehenden Farbenerscheinungen in experimentell-chemischen Vorträgen ihre Verwendung finden dürften, braucht wohl nicht besonders gesagt zu werden. Sollte bei einem derartigen Versuche ein solcher gefärbter Papierstreifen Feuer fangen, so könnte man die geringe Menge der entstandenen Asche an eine Federfahne heften und in Knallgas bringen, wodurch dann die Vereinigung beider Gase mit Explosion vor sich geht. Sollte es aber von Interesse sein in einem gegebenen, abgeschlossenen Raume die geringsten Mengen von Wasserdampf nachzuweisen, so würden sich dafür mit Calciumsalz imprägnirte und durch Temperaturerhöhung entfärbte Papierstreifen sehr gut eignen und diese somit als hygroskopische Mittel anzuempfehlen sein.

Cöln, den 3. Januar 1870.

7. C. Friedel und A. Ladenburg: Ueber Silicopropionsäure.

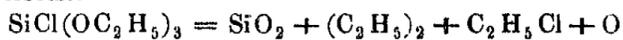
(Eingegangen am 10. Januar, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vor etwa zwei Jahren haben wir an der französischen Akademie eine Abhandlung publicirt,^{*)} worin wir Darstellung und Eigenschaften eines Körpers beschrieben haben, dem wir den Namen Orthosilicopropionsäureäther beilegte und dessen Moleculargewicht der Formel $\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ entsprach. Derselbe entsteht aus dem Monochlorhydrin des Kieselsäureäthers $\text{SiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, bei der gleichzeitigen Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium und schien uns namentlich deshalb von Interesse, weil die kohlenstoffhaltigen Gruppen in verschiedener Bindungsweise darin angenommen werden müssen, welcher Ansicht das Verhalten der Verbindung entsprach. Dieselbe zersetzt sich mit concentrirter Kalilauge nur unvollständig, d. h. sie liefert nach der Zerlegung des entstandenen Kalisalzes einen kohlenstoff- und siliciumhaltigen Körper, dessen Analysen annähernd mit der Formel $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$ übereinstimmten, den wir aber nicht im Zustand absoluter Reinheit erhalten konnten. Solches ist uns erst jetzt nach vielen vergeblichen Versuchen gelungen. Wir waren dabei genöthigt, eine grössere Menge des oben erwähnten Aethers darzustellen, haben uns

^{*)} Comptes rendus LXVI., 816.

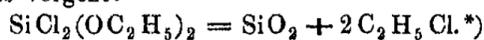
eingehender mit seiner Darstellungs- und Zersetzungsweise beschäftigen können und erlauben uns, die gesammelten Erfahrungen der Chemischen Gesellschaft mitzuthemen.

Wir haben schon früher hervorgehoben, dass die Reaction erst nach Zusatz von Natrium zu dem Gemenge von Chlorhydrin und Zinkäthyl und bei geringer Temperatur-Erhöhung eintritt, dass dabei Chloräthyl neben chlorfreien, brennbaren Gasen entweicht, und fügen jetzt hinzu, dass sich im Destillationsrückstand Zink, Chlornatrium und Kieselsäure befindet, woraus wir glauben schliessen zu dürfen, dass sich ein Theil des zur Reaction benutzten Chlorhydrins in folgender Weise zersetzt:

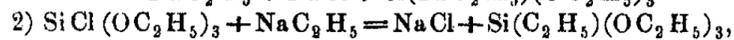
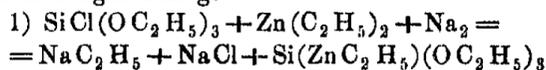


indem der frei werdende Sauerstoff auf Natrium- oder Zinkäthyl oxydirend einwirkt.

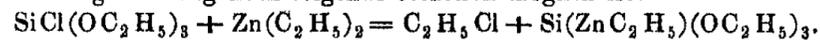
Zu Gunsten dieser Ansicht spricht zunächst die Ausbeute an $\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, welche nur etwa 36 pCt. des angewandten Aethers beträgt, ferner die Zerlegung des Dichlorhydrins des Kieselsäureäthers durch Zinkäthyl, welche wir erst kürzlich studirt haben. Die Reaction beginnt hier nach dem Erhitzen auf den Siedepunkt und ist sehr lebhaft. Grosse Mengen von Chloräthyl entweichen und die zurückbleibende Masse erstarrt nach wenigen Minuten zu einer Gallerte von Kieselsäure, die von Zinkäthyl durchtränkt ist; ähnlich verläuft auch die Zersetzung bei Gegenwart von Natrium, so dass wohl folgender Process vorgeht:



Ein anderer Theil des Monochlorhydrins wird wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen zerlegt:



wobei gleichzeitig noch folgende Reaction möglich ist:

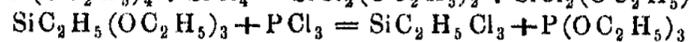
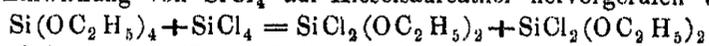


Für diese Gleichungen sprechen zunächst die Verhältnisse, in denen die Körper aufeinander wirken (2 Moleküle Chlorhydrin auf 2 Moleküle Natrium und 1 Molekül Zinkäthyl), dann die Bildung eines Körpers von der Formel $\text{Si}(\text{ZnC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, den wir freilich nicht isolirten, dessen Existenz aber dadurch wahrscheinlich gemacht wird, dass das Reactionsprodukt bei den ersten Destillationen stets metallisches Zink abscheidet, und dass der Siedepunkt desselben, der Anfangs bis über 200° steigt, sich zuletzt nicht über 165 oder 170° erhebt.

*) Diese Reaction spricht ferner dafür, dass die kleinen Mengen von $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, welche wir bei Einwirkung von Zinkäthyl auf $\text{SiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ erhielten, nicht von einer Beimengung von Dichlorhydrin herrühren, sondern wie wir auch früher annahmen, von einer Reduction des Orthosilicopropionsäureäthers.

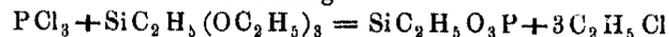
Was die physikalischen Eigenschaften des Silicopropionsäureäthers betrifft, so haben wir unsern frühern Beobachtungen nichts wesentlich Neues beizufügen, doch wollen wir bemerken, dass wir den Siedepunkt nach oft wiederholten Destillationen bei $158^{\circ}5$ gefunden haben, während wir früher 159 — 162° angaben. In seinem chemischen Verhalten steht der Aether zwischen dem Siliciumäthyl und dem Kieselsäureäther; durch Einwirkung von Wasser wird er schwerer zerlegt als der letztere. Selbst nach mehrtägigem Stehen an der Luft war kaum eine Veränderung wahrnehmbar, während der Kieselsäureäther schon nach 24 Stunden in eine Gallerte verwandelt ist.

Die Einwirkung des Kalis haben wir schon früher beschrieben; wir haben sie neuerdings mit ähnlichem Erfolg wiederholt. Der aus dem Kalisalz abgeschiedene Körper zeigt stets einen höhern Silicium- und einen geringern Kohlenstoffgehalt, als der Formel $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$ entspricht. Wir haben deshalb versucht, die Abspaltung der C_2H_5 Gruppen durch andere Körper zu erreichen, zunächst durch PCl_3 . Wir hofften hier eine ähnliche Zerlegung zu erzielen, wie die, welche bei Einwirkung von SiCl_4 auf Kieselsäureäther hervorgerufen wird:



Bei niedrigen Temperaturen scheint auch wirklich Aehnliches stattzufinden. Erhitzt man Silicopropionsäureäther mit PCl_3 im zugeschmolzenen Rohr auf 150° , so geht bei der Destillation fast Alles zwischen 110 und 150° über, ein Beweis, dass Einwirkung vorhanden war, doch ist es nicht möglich, ein annähernd constant siedendes Product abzuschneiden. Wird die Flüssigkeit mit Wasser zusammengebracht, so löst sie sich theilweise unter HCl -Bildung auf und hinterlässt eine weisse, kieselsäureähnliche, aber brennbare Masse.

Erhitzt man das Gemisch von PCl_3 und Aether bis 180° und höher, so erfolgt die Zersetzung in andrer Weise; beim Oeffnen der Röhre entweichen Ströme von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und im Rohr bleibt ein gelber fester Körper zurück. Wird dieser an die Luft gebracht, so entzündet er sich leicht, da er freien Phosphor enthält. Nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff bleibt eine gelbe amorphe Substanz, die noch phosphorhaltig, aber an der Luft beständig ist. Wir waren Anfangs der Ansicht, dass die Substanz die Zusammensetzung $\text{PO}_3\text{SiC}_2\text{H}_5$ habe und sich nach der Gleichung:

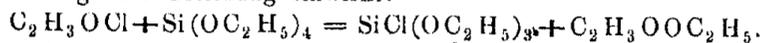


gebildet habe. Dem ist aber nicht so, denn der Körper enthält nicht phosphorige, sondern Phosphorsäure. Zahlreiche Analysen desselben haben uns gelehrt, dass wir es mit einem Gemenge von Silicopropionsäure, Phosphorsäure und einer kleinen Quantität amorphen Phosphors zu thun haben.

Beim Erwärmen der gelben Substanz mit verdünnter Salpeter-

säure auf dem Wasserbade verschwindet die gelbe Farbe bald, es geht Phosphorsäure in Lösung und es bleibt ein weisser Körper zurück, der Silicium und Kohlenstoff enthält. Derselbe löst sich in warmer Kalilauge und kann durch HCl und Abdampfen wieder abgeschieden werden. Er hat dieselben Eigenschaften, wie die bei der Zersetzung des Silicopropionsäureäthers mit Kali gewonnene Substanz. Eine Reihe von Elementaranalysen zeigten aber, dass auch diese Silicopropionsäure nicht rein sei, wir fanden ziemlich constant 1 pCt. C zu wenig und 2 bis 3 pCt. Si zu viel.

Das gewünschte Ziel haben wir erst erreicht, als wir zur Zersetzung des Aethers Chloracetyl benutzten. Friedel und Crafts haben gefunden, dass das Chlorid der Essigsäure auf Kieselsäureäther nach folgender Gleichung einwirkt:



Dem analog geht die Zerlegung des Silicopropionsäureäthers vor sich, welche in zugeschmolzenen Röhren bei 180° vorgenommen wurde. Bei der Destillation erhält man eine zwischen 65 und 130° siedende Flüssigkeit, aus der durch Fractionirung kein gut characterisirter Theil abgeschieden werden konnte. Trotzdem glauben wir keinen Fehlschluss zu thun, wenn wir sie als Gemenge von Essigäther mit $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{Cl}_3$ betrachten, neben kleinen Mengen des angewandten Materials. Die Isolirung des Essigäthers gelingt leicht durch Behandlung der Fraction 65—80° mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Destillation. Siedepunkt und Geruch stimmen vollständig mit dem des reinen Essigäthers überein. Dagegen gelang die Darstellung von reinem $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{Cl}_3$ nicht; das Auftreten dieses Körpers wird aber durch das Zersetzungsproduct mit Wasser über jeden Zweifel erhoben. Wird die von 90—110° siedende Fraction, welche an der Luft raucht und einen dem SiCl_4 ähnlichen Geruch besitzt, mit Wasser behandelt, so löst sie sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und es entsteht neben Salzsäure eine weisse zähe Substanz, die, wie aus dem Folgenden hervorgeht, als ein Hydrat der Silicopropionsäure betrachtet werden muss. Bei 100° getrocknet, stellt sie ein weisses amorphes Pulver dar, für welches die Analysen die Formel $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$ festgestellt haben.

Die Silicopropionsäure ist im äussern Ansehen der Kieselsäure sehr ähnlich, unterscheidet sich aber wesentlich von dieser durch ihre Verbrennlichkeit. Beim Erhitzen verglimmt sie, es entweichen brennbare Gase und es bleibt eine graue Masse zurück, die selbst beim Glühen im Sauerstoff-Strom nicht vollständig weiss wird. Die Säure löst sich nicht in Wasser, aber beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge. Aus dieser Lösung wie sie analog der Kieselsäure durch HCl nicht abgeschieden, dampft man aber unter Zusatz von Salmiak ein, so bleibt neben diesem ein in Wasser unlöslicher Rückstand, der un-

veränderte Silicopropionsäure darstellt. Dieselbe ist in concentrirten Sodalösungen selbst beim Kochen nicht löslich (Unterschied von Kieselsäure), ihre alkalischen Lösungen werden dagegen theilweise durch Kohlensäure gefällt, während ein anderer Theil aus der Lösung durch Abdampfen mit Salmiak gewonnen wird.

Wenn auch die Eigenschaften des neuen Körpers uns noch nicht erlaubt haben, Salze desselben im reinen Zustand darzustellen, so scheint uns doch seine Natur als die einer schwachen Säure sicher gestellt und schon deshalb verdient die Verbindung ein besonderes Interesse, da sie die erste kohlenstoffhaltige Kieselsäure ist. Ihrer Formel nach enthält sie die Gruppe SiO_2H , welche der Gruppe CO_2H analog ist; sie bildet ein Glied einer Säurenreihe, deren Glieder untereinander homolog sind, von denen sich wahrscheinlich noch einige in ähnlicher Weise darstellen lassen.

8. J. W. Gunning: Beitrag zur Erklärung chemischer Erscheinungen nach mechanischen Principien.

(Eingegangen am 10. Januar, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Im dritten Hefte des sechsten Supplementbandes der Annalen der Chemie und Pharmacie hat Hr. Prof. Landolt über das Ammoniumamalgam einige Versuche mitgetheilt, aus welchen hervorgeht, dass dieses den Wasserstoff und den Stickstoff stets in den zur Bildung des Ammoniums, NH_4 , erforderlichen Verhältnissen befasst. Weiter wurde beim Studium der Einwirkung des Amalgams auf Metallsalzlösungen gefunden, dass dasselbe aus Kupfer- und Eisenlösungen nicht die Metalle fällt, wie das Kalium- und Natriumamalgam, sondern sich dabei in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zersetzt. Während erstere Versuche die Existenz eines NH_4 , als solches in Quecksilber gelöst, wahrscheinlich erscheinen lassen, sollen die letzteren gegen diese Ansicht sprechen, weil das Ammonium sich dem Kalium und Natrium analog verhalten müsste. Letztere Schlussfolgerung erscheint mir nun nicht ganz gerechtfertigt. Die Bildung der Amalgame erfolgt bekanntlich niemals ohne Wärmeerscheinungen, und man muss, mag man diese Körper als wirkliche chemische Verbindungen oder nur als Lösungen betrachten, beim Studium ihres chemischen Charakters diesem Umstande Rechnung tragen. Es ist namentlich durch die Untersuchungen Regnault's bekannt geworden, dass gewisse Metalle bei der Auflösung in Quecksilber Wärme, andere Kälte erzeugen. Im Sinne der neueren physikalischen Theorien heisst dies, erstere verlieren, letztere gewinnen dabei an Arbeitsvermögen. Diese Verkleinerung oder Vergrößerung des Arbeitsvermögens muss sich abspiegeln

in der Herabstimmung oder Steigerung des chemischen Wirkungsvermögens, welches offenbar nur eine andere Form der Wärme ist.

Kalium und Natrium lösen sich mit bedeutender Wärmeentwicklung in Quecksilber. Eine nothwendige Folge hiervon ist, dass diese Metalle nach der Lösung eine schwächere sogenannte Affinität äussern. In diesem Zustande oxydiren sie sich daher nicht so leicht an der Luft und zersetzen Wasser weit schwieriger als die reinen Metalle. Sie sind weniger electropositiv geworden, sind dem Eisen und Zink in der Spannungsreihe näher gerückt und kann es somit nicht Wunder nehmen, dass sie aus Lösungen dieser Metalle letztere als solche fällen, anstatt das Wasser zu zersetzen wie die freien Metalle. Einzig und allein durch den Wärmeverlust beim Auflösen in Quecksilber ist das Kalium in der electrochemischen Reihe bis zu einer Stelle dicht unter der des Zinkes gehoben, hat eine entsprechende Menge chemischen Arbeitsvermögens verloren, welcher Verlust sich in der Unfähigkeit das Wasser zu zersetzen offenbart, und verhält sich nun den electro-negativeren Metallen gegenüber ungefähr wie das Zink. Es darf somit aus dem Verhalten der Amalgame Metalllösungen gegenüber auf den chemischen Charakter des mit dem Quecksilber verbundenen Metalles kein Schluss gezogen werden, es sei denn, dass man weiss, ob beim Eingehen der Verbindung Wärme oder Kälte erzeugt wurde. Das Ammonium könnte sich in dieser Hinsicht sehr wohl ganz anders verhalten wie das Kalium oder Natrium; löst sich ja auch von den so sehr verwandten Metallen Zink und Cadmium das eine mit Wärme, das andere mit Kälteentwicklung in Quecksilber. Man hat, wie es mir scheint, mindestens eben so viel Recht, aus der Beobachtung Landolt's zu schliessen, dass das Ammonium, wenn man es in isolirtem Zustande in Quecksilber lösen könnte, Kälte erzeugen würde, wie dieselbe gegen die Möglichkeit der Existenz des Ammoniums als solches zu verwerthen. Aus dem Umstande, dass Kalium- und Natriumamalgam in Lösungen von Ammoniaksalzen die Bildung von Ammonium-Amalgam bewirken, darf man meinem Dafürhalten nach schliessen, dass das Ammonium ein verhältnissmässig sehr negatives Metall ist. Dadurch, dass es sich in Quecksilber aufgelöst befindet, ist es aber dem Kalium und Natrium so nahe gebracht, dass es wie diese Wasser eher als gelöste Salze zersetzt.

Dieselbe mechanische Auffassung der sogenannten chemischen Affinität erleichtert auch das Verständniss der Resultate, zu welchen Cailletet*) und Berthelot**) durch ihre Versuche über den Einfluss des Druckes auf chemische Erscheinungen gelangten. Den Versuch Cailletet's mit Natriumamalgam habe ich schon vor längerer

*) Compt. rend. 68. 395.

**) Compt. rend. 68. 586.

Zeit ausgeführt. Ich habe mehrere Glasröhren, in welche Natriumamalgam mit entsprechender Menge Wasser eingeschlossen war, zwei Jahre lang stehen lassen; sie ertrugen den bedeutenden Druck, welcher sich beim Oeffnen zeigte, und war das Quecksilber noch natriumhaltig. Ich schreibe dies, meinen obigen Ausführungen gemäss, dem Umstande zu, dass durch die Auflösung in Quecksilber das Wirkungsvermögen des Natriums dem Wärmeverluste entsprechend so herabgestimmt wird, dass es sich durch Druck bewältigen lässt, was mit freiem Natrium gewiss nicht der Fall sein wird.

Auch verschiedene Dichtigkeitszustände eines und desselben Körpers können auf verschiedenen Gehalt an Wärme zurückgeführt werden und lässt sich sodann von demselben Körper in einem solchen veränderten Zustande der Dichtigkeit eine veränderte Intensität der chemischen Wirkung erwarten. Nicht allein von der chemischen Reinheit, sondern auch von der Dichtigkeit hängt z. B. die Leichtigkeit ab, mit welcher Zink Säuren zersetzt, und man kann sich geneigt fühlen zu glauben, dass Verschiedenheiten, wie sie die Versuche Cailletet's und Berthelot's mit diesem Metalle ergaben, nur auf Unterschieden in der Dichtigkeit des angewandten Zinkes beruhen. Versuche, von mir angestellt mit Kalkspathproben von verschiedener Dichtigkeit, welche mit Essigsäure in mit Manometern versehene Glasröhren eingeschlossen wurden, ergaben während ihres ganzen Verlaufes einen constanten bedeutenden Unterschied des Druckes. Nach andert-halb Jahren, zu welcher Zeit die Kohlensäureentwicklung bei Ueberschuss an Materialien längst aufgehört hatte, war der Druck in dem einen Rohre auf 20 Atmosphären, im andern nur auf die Hälfte gestiegen. Ich werde mir erlauben, über diese Versuche seiner Zeit eingehender zu berichten.

Amsterdam, Chemisches Laboratorium des Athenaeum Illustre.
April 1869 (eingegangen in Berlin am 10. Januar 1870).

9. Ed. Schaer: Nachtrag zu den Beobachtungen über die Guajak-Kupfer-Reaction.
(Vorgetragen vom Verf.)

Wenn auch die Thatsache, dass das Kupfercyanid, das Ferrocyan-kupfer, Ferridcyan-kupfer und Sulfocyan-kupfer die Guajakharzlosung (und mit Ausnahme des Ferrocyan-kupfers auch den Jodkaliumkleister) energisch zu bläuen vermögen, es höchst wahrscheinlich macht, dass beim Zusammentreffen auch sehr verdünnter Kupferlösungen mit gelösten Cyanverbindungen und Guajakharztinctur die Bläuung dieser letzteren auf der Bildung des einen oder anderen der erwähnten Kupfer-

cyanide beruht, so liess andererseits die Beobachtung, dass nebst den Cyaniden und Sulfocyaniden des Wasserstoffs und der Alkalimetalle auch noch eine Anzahl anderer organischer Cyanverbindungen jene Reaction auf kupfersalzhaltige Guajakinctur hervorbringen, eine Reihe weiterer Versuche als wünschenswerth erscheinen. Und zwar konnte der Zweck derselben nur der sein, einigen Aufschluss über die Art und Weise zu erlangen, wie sich neben den normalen Cyan- und Sulfo-cyanverbindungen der Alkoholradicale die in neuester Zeit bekannt gewordenen isomeren, besser gesagt metameren Präparate in Betreff der Guajak-Reaction verhalten, denn diese Frage war durch das früher Mitgetheilte nur sehr unvollkommen gelöst worden. Durch die Güte des Hrn. Prof. Hofmann, dem die Wissenschaft hauptsächlich die Entdeckung und nähere Kenntniss dieser interessanten Körper verdankt, wurden mir die betreffenden Beobachtungen ermöglicht, bei denen ich die nachfolgenden vier Gruppen von Cyanverbindungen ins Auge fasste:

I. Die dem Cyankalium und der Blausäure entsprechenden Cyanüre der Alkoholradicale, Cyanmethyl und Cyanaethyl u. s. w., welche nach den neuern Ansichten als wirkliche Homologe des Cyanwasserstoffs und gleich diesem letztern als Nitrile betrachtet werden können.

II. Die isomeren Cyanüre, von den vorstehenden durch andere Eigenschaften, andere Bildungsweise und verschiedene Zersetzung abweichend und nach ihrem Entdecker dadurch unterschieden, dass ihr Alkoholradical nicht mit dem Kohlenstoff, sondern mit dem Stickstoff des Cyans unmittelbar verbunden ist.

III. Die Gruppe der mit den Sulfocyanmetallen übereinstimmenden Sulfocyanüre der Alkoholradicale, worunter u. a. das normale Schwefelcyanaethyl, das dem wahren cyansauren Aethyl (Cyanätholin) entspricht.

IV. Die Reihe der isomeren Verbindungen oder die Senfölsreihe, ebenfalls von Gruppe III. durch verschiedene Entstehungs- und Zersetzungsweisen sich abtrennend und durch die unter Ammoniakaufnahme eintretende Bildung des Thiosinnamins und der übrigen sog. Thioharnstoffe charakterisirt.

Aus der ersten Gruppe untersuchte ich Cyanmethyl, Cyanäthyl und Cyanamyl (nach anderer Bezeichnung das Acetonitril, Propionitril und Capronitril), über deren bläuende Einwirkung auf kupfersalzhaltige Guajaklösung in der frühern Mittheilung schon berichtet wurde. Ich unterwarf jedoch diese Präparate einer wiederholten Beobachtung, nachdem durch Behandlung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure allfällig beigemengte isomere Produkte entfernt worden waren, und es bestätigte sich die beschriebene Wirkung auch bei den vollständig reinen Cyanaethern vollkommen.

Als Repräsentant der Reihe II. stand mir für den Augenblick nur

eine Substanz, das metamere Toluylycyanür zu Gebote; dasselbe zeigte weder in flüssigem noch in dampfförmigem Zustande irgend eine bläuende Wirkung auf kupferhaltige Guajaktinctur oder mit sehr schwacher Kupferoxydlösung befeuchtete Guajakharzstreifen und vermochte auch in Verbindung mit Kupfersalz keine andere der früher erwähnten Ozonreactionen hervorzubringen.

Was die Gruppe III. anbetrifft, so wurden die Prüfungen mit reinem Schwefelcyanaethyl und Schwefelcyanamyl angestellt und es erwiesen sich diese beiden Körper in der Bläuung der Guajak-Kupferlösung als ebenso wirksam wie das der IV. Reihe angehörende Schwefelcyanallyl oder Senföl. Dagegen ist die bläuende Wirkung, besonders der dampfförmig beobachteten Verbindungen merklich geringer als diejenige der Cyanüre aus der Gruppe I. Endlich war es mir möglich, aus der IV. Reihe auch das dem gewöhnlichen Senföle analoge Methylsenföl, Aethylsenföl, Amylsenföl und Phenylsenföl einer Prüfung zu unterwerfen, welche, wie zu erwarten war, eine dem typischen Sulfo-cyanallylvollkommen entsprechende Wirkungsreihe ergaben. Es zeichnet sich dabei das Amylpräparat vor den übrigen durch viel intensivere Wirkung im Dampfzustand aus, während andererseits das Phenylsenföl, dem Allylsenföl in der Guajak-Kupferreaction überhaupt nachstehend, namentlich in Dampfform von ausserordentlich schwacher Wirkung ist.

Aus diesen Versuchen geht unter Anderem die Identität in der Wirkungsweise der normalen Aethyl- und Amylsulfo-cyanüre und ihrer isomeren Modificationen hervor und würde ohne Zweifel, wenn das normale Sulfo-cyanallyl bekannt wäre, auch für die zwei isomeren Senföle zu beobachten sein. Jedenfalls bestätigen die erwähnten Verhältnisse die nahe zwischen den Gruppen III. und IV. bestehende Verwandtschaft, welche überdies durch verschiedene andere Thatsachen schon nahegelegt wird, so besonders durch den Umstand, dass derselbe Weg, auf welchem die normalen Sulfo-cyanüre der Alkoholradicale erhalten werden, auch zur künstlichen Bereitung des Senföles (als Typus der isomeren Gruppe IV.) führt, und sodann auch durch die Erfahrung, dass die den normalen Sulfo-cyanüren der III. Gruppe entsprechende Cyansäure und ihre Verbindungen sich bei Gegenwart von Ammoniak in die verschiedenen Harnstoffe umsetzen, während andererseits die Glieder der Senföltreihe mit derselben Leichtigkeit unter Ammoniakaufnahme in die Reihe der Thioharnstoffe übergehen.

Eigenthümlich und vielleicht unerwartet ist die Thatsache, dass dasjenige Toluylycyanür, welches der Gruppe II. der neuentdeckten isomeren Cyanüre angehört, sich in Betreff der Guajak-Kupferreaction durchaus indifferent verhält. Doch wage ich nicht aus den Eigenschaften dieses einzelnen Körpers einen gültigen Schluss auf das Verhalten der ganzen Gruppe zu ziehen; diese Frage kann nur durch gelegentliche Prüfung der entsprechenden Methyl-, Aethyl- und Amyl-

cyanüre erledigt werden, da den Cyanverbindungen der aromatischen Reihe ganz allgemein eine schwächere Wirkung in unserer Reaction eigen zu sein scheint.

Dagegen dürfte wohl in dem Ergebnisse, dass unter allen untersuchten organischen Cyanverbindungen, die in ihrer Wirkung auf Guajak-Kupferlösung dem Cyanwasserstoff sämtlich nachstehen, Cyanmethyl und Cyanaethyl, als die ersten Glieder der Gruppe I. sich in der Intensität der Reaction unmittelbar an die Blausäure anschliessen, eine weitere Bekräftigung der Annahme gegeben sein, nach welcher die längere Reihe dieser Verbindungen dieselbe Constitution wie die Blausäure besitzt und daher mit derselben als eine Gruppe von Homologen angesehen werden darf, welche auf Grund ihrer verschiedenen Bildungsarten und Zersetzungen und ihrer Analogie mit gewissen Cyanmetallen ebensowohl als Cyanüre wie als Nitrile bezeichnet werden können.

Zum Schlusse dieser Mittheilungen sei noch die Bemerkung gestattet, dass zur Nachweisung sehr kleiner Mengen von Blausäure oder löslichen Cyan- und Sulfoeyanmetallen die Guajakkupfer-Reaction auch so modificirt werden kann, dass entweder eine kleine Menge Guajaktinctur vorsichtig auf die zu prüfende Flüssigkeit geschichtet oder aber diese letztere mit einigen Tropfen Guajaklösung bis zur starken Opalescenz vermengt wird. Im erstern Falle bildet sich an den Berührungstellen eine blaue, immer breiter werdende Zone, im zweiten nimmt die weissliche Harzausscheidung in wenigen Augenblicken eine hellblaue Farbe an. Für beide Reactionen ist jedoch eine verdünnte und sehr empfindliche Guajaktinctur erforderlich, welche zweckmässig durch Auflösung von 1 Theil frischgepulverten Harzes in 100 Theilen absolut. Alkohols bereitet und in schwarzen Gläsern aufbewahrt wird, in denen sie auch in dieser Verdünnung ihre Empfindlichkeit Jahre lang bewahrt.

Endlich ist auch daran noch zu erinnern, dass in der bläuenden Wirkung auf Guajak zwischen gewöhnlichen Kupferoxydsalzen und den verschiedenen Kupfercyaniden nicht ein absoluter Unterschied, sondern nur eine bedeutende Verschiedenheit der Intensität besteht. Aus diesem Grunde sind bei der Nachweisung minimier Cyanmengen Controlversuche stets geboten, da in diesen Fällen relativ concentrirtere Kupferlösungen (1 Kupfersulfat in 4—5000 Wasser) angewendet werden müssen, die unter Umständen ebenfalls eine, wenn auch schwächere Reaction hervorzurufen vermögen. Dieselbe Vorsicht empfiehlt sich auch bei der Anwendung von Guajakstreifen (schwedisches Filtrirpapier mit der oben erwähnten Guajaktinctur getränkt und getrocknet), die, mit verdünnter Kupferlösung benetzt, sich zur Auffindung gelöster Blausäure, ganz besonders aber zum Nachweis der kleinsten Spuren Blausäuredampfes eignen.

10. V. Merz und W. Weith: Ueber Regressivbildungen bei den trisubstituirten Guanidinen.

(Eingegangen am 12. Januar)

Sulfocarbanilid liefert beim Erhitzen als Endproducte α Triphenylguanidin, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff.*) Operirt man im geschlossenen Rohr, so zerfällt — auch unter besonders günstigen Verhältnissen, wenn Anilin zugegen ist — nur ein Theil der Schwefelverbindung; bei unsern frühern Versuchen blieben fast 90 pCt. intact.

Die so begrenzte Veränderlichkeit beruht nach Vorstellungen aus der mechanischen Wärmetheorie auf Rückbildungen, für unsern Fall der Art, dass gleich viel Sulfocarbanilid zersetzt und regenerirt wird. Sulfocarbanilid wird demnach auch entstehen, wenn man die Triphenylverbindung mit überschüssigem Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff — also mit einem Ueberschuss der beiden andern Spaltungsproducte des Schwefelharnstoffs erhitzt. Nimmt man nur Schwefelwasserstoff oder nur Schwefelkohleustoff, so ist Sulfocarbanilid natürlich nicht die einzige Regressivbildung; daneben entsteht Anilin oder Phenylsenfö, welche für sich bestehen, vereinigt Sulfocarbanilid bilden.

Carbanilid zerfällt beim Erhitzen wie sein Thioanalogon (in α Triphenylguanidin, Kohlensäure und Wasser), wird also aus α Triphenylguanidin auch analog zu erhalten sein.

Hrn. F. Hobrecker's Aufsatz in d. Ber. II., 689 „Verhalten des Triphenylguanidins zum Schwefelkohlenstoff“ veranlasst auch uns, unsere Beobachtungen über die Regeneration zunächst von Sulfocarbanilid mitzutheilen.

Wir haben α Triphenylguanidin mit stark überschüssigem Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr erhitzt. Bei 100° erfolgt keine Reaction, wie schon Hobrecker angiebt, wohl aber bei 160—170°. Sie wurde durch mehrstündiges Erhitzen vollständig gemacht. Nach dem Erkalten bildete der Röhreninhalt eine grossentheils aus Krystallblättern gewobene Masse, welche durch den Schwefelkohlenstoff hindurch nach Senfö roch. Der Schwefelkohlenstoff wurde abgedunstet, was zurückblieb, mit Wasser destillirt, wobei viel Oel überging, welches sich am Siedepunkt (222°), der Sulfocarbanilidwandlung durch Anilin u. s. w. als Phenylsenfö auswies. Der Rückstand vom Oel enthielt nur sehr wenig intactes Guanidin, aus Weingeist umkrystallisirt war er reines Sulfocarbanilid. Schmelzpunkt 144°. — Ausbeute an Anilid im Mittel zweier Versuche gegen 86 pCt. der theoretischen Menge.

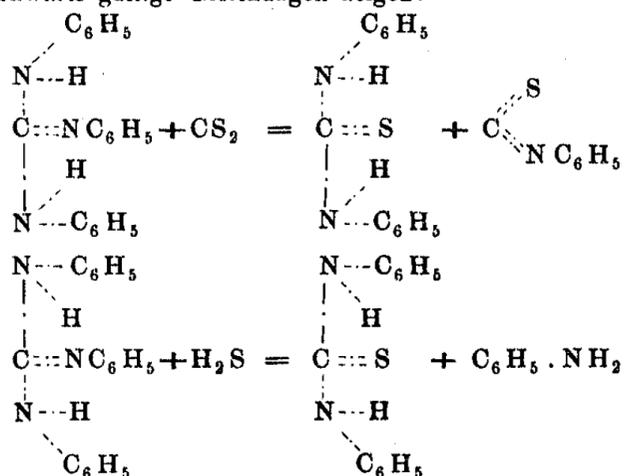
Hiernach geht das α Guanidin durch Schwefelkohlenstoff glatt in Sulfocarbanilid und in Phenylsenfö über. Schwefelwasserstoff — als Spaltungsproduct von regenerirtem Schwefelharnstoff — war nur spurweise entstanden, weit spärlicher als beim Erhitzen von Schwefel-

*) Zeitschr. f. Chem. N. F. V., 584.

kohlenstoff und reinem Sulfocarbanilid, was der Einfluss des Senföls von der Guanidinwandlung her, resp. die überwiegende Anilin-Senfölsreaction leicht erklärt.

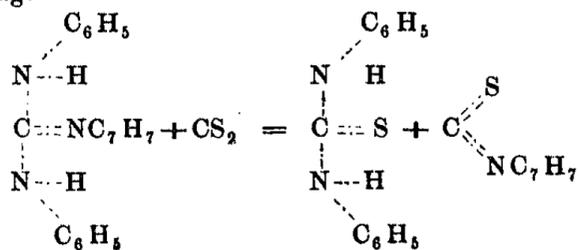
Wie von Schwefelkohlenstoff wird α -Triphenylguanidin auch von Schwefelwasserstoff afficirt. Strömt dies Gas bei circa 170° durch die geschmolzene Verbindung, so geht bald reichlich Anilin über; Destillat wie Rückstand enthalten Sulfocarbanilid. Dieses wird durch Säuren abgeschieden — am besten aus dem Destillat, — und zeigt nach mehrfachem Umkrystallisiren alle Eigenschaften der reinen Verbindung. Schmelzpunkt 143° . Uebrigens entsteht der Schwefelkörper nur spärlich, was vorauszusehen war, da Rückbildungen, so wie verfahren wurde, nicht ausbleiben konnten.

Sulfocarbanilid kann also durch zwei Reactionen aus Triphenylguanidin erhalten und in dieses übergeführt werden, wie beistehende, auch rückwärts gültige Gleichungen zeigen:



Analoge Metamorphosen, wie die Phenylbase, zeigt auch das α -Tritolylguanidin. Hier, wie dort, liefert die Schwefelkohlenstoffreaction reiche Ausbeute an Senföl (Anisgeruch; Siedepunkt 238°) und Schwefelharnstoff (Siedepunkt 176°). Schwefelwasserstoff war nur wenig entstanden.

α -Diphenyltolylguanidin und Schwefelkohlenstoff gaben nach der Gleichung:



als Hauptproducte Sulfocarbanilid und Tolylsenöl; ausserdem hatte sich, offenbar secundär, etwas Phenylsenöl und Schwefelwasserstoff gebildet.

Die Umsetzungen durch Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff dürften für alle trisubstituirten Guanidine gültig sein.

Wie die Schwefelharnstoffe, sind aus trisubstituirten Guanidinen auch gewöhnliche Harnstoffe zu erhalten.

Wird α -Triphenylguanidin unter Einleiten von Kohlensäure bei circa 250° aus dem Oelbad langsam destillirt, so machen sich kratzende Dämpfe (Carbanil?) bemerkbar; das Destillat enthält ausser intactem Guanidin auch Anilin und einen in Säuren nicht löslichen Körper, der allen Eigenschaften zufolge — Schmelzpunkt 225° — Carbanilid war. Zum Ueberfluss wurde daraus durch Erhitzen α -Guanidin regenerirt und als solches u. a. durch die prägnanten Farbenreactionen unzweifelhaft constatirt. — Ausbeute an Carbanilid verhältnissmässig reichlich; sie betrug 20—25 pCt. von der theoretischen Menge.

Auch beim Erhitzen von α -Triphenylguanidin mit Wasser auf 170—180° bildet sich nachweisbar Carbanilid (Krystallform, Schmelzpunkt, Guanidinwandlung). Daneben waren, offenbar als weitere Zersetzungsproducte, Anilin und Kohlensäure in reichlichen Mengen entstanden.

Hiernach lassen sich gewöhnliche und geschwefelte Harnstoffe, wie in trisubstituirte Guanidine analog verwandeln, so auch analog zurückerhalten.

Zürich, Universitäts-Laboratorium, 10. Januar 1870.

11. A. de Aguiar: Ueber die von den Dinitronaphtalinen α und β derivirenden Diamine.

(Eingegangen am 18. Januar.)

Vor einiger Zeit veröffentlichten mein Freund Lautemann und ich die Resultate unserer Untersuchungen über einige mehratomige Basen, welche aus den Nitrosubstitutionsproducten des Naphtalins gewonnen wurden.*) Wir beschrieben da nur ein Tri- und ein Tetramin, durch Reduction der betreffenden Nitronaphtaline erhalten, wobei Jodphosphor in Gegenwart von Wasser als Sauerstoff entziehender Körper angewendet wurde. Der bei diesen Arbeiten leitende Gedanke ist das Interesse, die drei verschiedenen Modificationen von Trinitronaphtalin, welche Laurent und Marignac beschrieben, zu erhalten, nicht allein um die Bedingungen ihrer Bildung näher festzustellen, sondern hauptsächlich die Eigenschaften der correspondirenden Basen

*) Aguiar et Lautemann, Bull. de la Societé chimique de Paris. Bd. 3. p. 256.

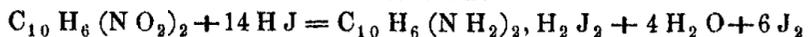
zu studiren. Indem ich nun diese Arbeiten wieder aufnehme, muss ich zwar bedauern, dass ich dieselben mit meinem Freunde Hrn. Lautemann, einem ebenso bescheidenen Mann wie gebildeten Chemiker, nicht vollenden konnte; dennoch will ich die Geschichte dieser Naphtalinbasen fortsetzen, welche ich aus den Modificationen von Trinitronaphtalin und anderen, ganz neuen Substitutionsproducten zu erhalten gedenke.

Eine Arbeit, letztere Körper betreffend, legte ich schon der Akademie der Wissenschaften zu Lissabon vor.*)

In der ersterwähnten Arbeit sagte ich nur einige Worte über die Diamine, welche von den Dinitronaphtalinen deriviren.

Die Reduction des Dinitronaphtalins, wie es von Laurent beschrieben wurde, wurde später der Gegenstand des Studiums mehrerer Chemiker. Laurent**) und Zinin***) und nach ihnen Hofmann und Charles Wood†) erhielten Ninaphtylamin und Azonaphtylamin, indem sie die durch Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung des Dinitronaphtalins mit Schwefelwasserstoff reducirten. Zu demselben Zweck wandte Troost ††) andere Reductionsmittel, wie Schwefel-, Cyan-, Rhodan- und andere Verbindungen der Alkalimetalle an, während Roussin †††) die alkalischen Zinnoxidullösungen und Tischborne Eisenoxydullösungen mit Vortheil gebrauchte. Noch andere Reductionsmittel gebrauchten Perkin, Carey Lea und J. Persoz, welche nach den Färbekörpern suchten, welchen das Naphtalin als Basis dient. Nach dem Vorgange Hrn. Lautemann's, welcher auf seine Art die Picrammoniumverbindungen darstellte, bediene ich mich derselben Methode, als der energischsten von allen angeführten. Man erhält dabei einen ganz von Sauerstoff freien Körper, welcher die Jodwasserstoffverbindung der betreffenden Base ist.

Jodphosphor in Gegenwart von Wasser wirkt mit der grössten Leichtigkeit auf Dinitronaphtalin; Bedingung dabei ist, das letztere als Pulver und nur eine kleine Menge Wasser anzuwenden. — Die Operation gelingt alsdann mit der grössten Geschwindigkeit; das entstehende jodwasserstoffsäure Naphtyldiamin fällt als fast unlöslich in diesen sauren Flüssigkeiten in Gestalt kleiner Krystalle nieder. Der Process findet Ausdruck durch die Formel:



Aus 1 Grm. Dinitronaphtalin erhielt ich 1.7 Grm. Salz, während die theoretische Menge 1.9 ist. Dieser Verlust ist auf Rechnung der trotzdem stattfindenden, aber schwachen Löslichkeit desselben zu setzen.

*) Jornal de Siencias mathematicas, physicas e naturales No. 7, 1869.

**) Comptes rendus, Bd. 31, p. 538.

***) Journal für praktische Chem. Bd. 33 p. 29 u. 57, p. 173.

†) Rep. de Chimie pure Bd. 1 p. 515.

††) Bull. de la Soc. chimique p. 74.

†††) Comptes rendus, Bd. 52 p. 968.

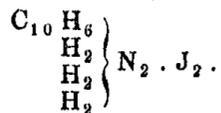
Leider kann man diese Menge nicht wieder gewinnen, da diese stark jodwasserstoffsäurehaltigen Flüssigkeiten sich zu rasch zersetzen. Zu dem vorstehenden Versuch wandte ich zuerst Dinitronaphtalin β an, vollständig rein, in Gestalt von kleinen rhombischen Tafeln. In diesem Zustand erhielt ich es durch Umkrystallisiren aus Benzol.*) — Sobald die Reaction vollendet ist, übergiesst man mit etwas Wasser, löst in der Wärme und filtrirt durch Asbest. Nach einiger Zeit setzen sich aus der Flüssigkeit schöne Krystalle ab, oder wenn zu concentrirt, erstarrt dieselbe ganz zu einem Krystallbrei. Zum Umkrystallisiren kann man Wasser oder Alkohol anwenden; man erhält regelmässig ausgebildete Krystalle, welche auf Porzellan und dann über Chlorcalcium getrocknet mir folgende Zahlen gaben:

0.300 Subst. gaben 0.325 CO_2 und 0.0875 H_2O

0.2068 " " 0.2355 AgJ.

	Berechnung:	Versuch:
C	— 28.98	— 29.54
H	— 2.89	— 3.24
J	— 61.36	— 61.55.

Diese Resultate stimmen überein mit der Formel



Das jodwasserstoffsäure Naphtyldiamin β ist eine nicht sehr constante Verbindung. Mit einer gewissen Leichtigkeit zersetzt es sich und die weissen Krystalle desselben nehmen eine strohgelbe Farbe an. Setzt man dieses Salz der Wirkung selbst geringer Wärme aus, so verliert es Jodwasserstoffsäure und erhitzt man nicht zu sehr, was die Verbindung ganz zerstören würde, so erhält man ein Salz mit nur einem Äquivalent Säure.

0.4176 Grm. Subst. gaben 0.629 CO_2 und 0.153 H_2O .

0.2285 " " " 0.1895 J Ag.

	Berechnung:	Versuch:
C	— 41.95	— 41.75
H	— 3.84	— 4.07
J	— 44.42	— 44.52.

Die entsprechende rationelle Formel ist also $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{10} \text{H}_6'' \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}_2 \cdot \text{JH}.$

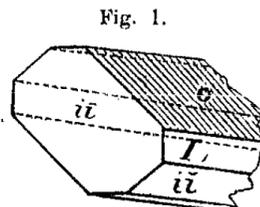
Um also das Salz mit 2 äq. JH zu erhalten, muss man so viel als möglich alle Umkrystallisationen umgehen, sowie recht schnell

*) Um diese Reinigung zu bewerkstelligen, hat man nur nöthig, das rohe Dinitronaphtalin β in heissem Benzol zu lösen. Nach dem Erkalten findet man dasselbe in schönen Krystallen abgeschieden, während Dinitronaphtalin α und die andern Nitroproducte in Lösung bleiben.

trocknen. Aber selbst in diesem Zustand ist es leicht zu sehen, dass das Salz seine Säure langsam verliert. Diese Thatsache ist sehr wohl bekannt in der Geschichte der Basen und Lautemann und ich machten auch auf das Vermögen unseres oben citirten Triamins aufmerksam, sich mit verschiedenen Aequivalenten Säure zu verbinden und damit recht constante Verbindungen zu geben.

Ich gebe hier noch zwei Analysen, welche diesen Uebergang bestätigen:

0.25635 Subst. gaben
 0.2855 $\text{CO}_2 = 30.37 \text{ } \frac{1}{2} \text{ C.}$
 und 0.086 $\text{H}_2\text{O} = 3.72 \text{ } \frac{1}{2} \text{ H.}$
 0.4448 Subst. gaben
 0.633 $\text{CO}_2 = 38.83 \text{ } \frac{1}{2} \text{ C.}$
 und 0.156 $\text{H}_2\text{O} = 3.89 \text{ } \frac{1}{2} \text{ H.}$
 0.3752 Subst. gab
 0.3231 $\text{J Ag} = 46.52 \text{ } \frac{1}{2} \text{ J.}$



Mit einigen gut gebildeten Krystallen der zweisäurigen Verbindung machte Hr. Dr. Costa, Professor der Mineralogie hier, Untersuchungen über deren Form. Dieselben sind um so wichtiger, da durch sie der Unterschied der sonst nicht sehr verschiedenen Basen auf die bestimmteste Weise festgestellt werden kann. Das jodwasserstoffsäure Naphtyldiamin β krystallisirt nach ihm im orthorhombischen System und zeigt die Combination $oP. \infty Pn. \infty P. \infty \bar{P} \infty$. (Fig. 1.) Es erscheint in kleinen Prismen mit rechtwinkliger Basis, an den längeren Seiten derselben durch kleine Seitchen abgestumpft Ji . Betrachtet man nun o als Seiten des Pinakoids oP , so sind die darauf rechtwinkligen ii und ii das Brachydoma ∞Pn . Die Krystalle sind durchsichtig, mit schwachem Fettglanz, von weisser, sich jedoch etwas ins Strohgelbe ziehender Farbe, spaltbar nach einer senkrechten Richtung, welche die Seiten eines schneidenden rhombischen Prisma's darstellen. (Protoprisma ∞P . —?)

Gut krystallisirt und neutral, lösen sich diese Krystalle ohne Schwierigkeit in Wasser, ohne dass jedoch diese Lösung eine reichliche zu nennen wäre. Kaum erwärmt röthet sich diese Lösung und zersetzt sich nach einiger Zeit. Die Löslichkeit vermindert sich auffallend in Gegenwart von freier Jodwasserstoffsäure, welche aber dann eine viel grössere Constanz dem in Wasser gelösten Körper giebt. — Die Salze des Naphtyltriamins zeigen eine ähnliche Eigenschaft, aber in viel höherem Maasse, so dass man das betreffende Jodür von freier Jodwasserstoffsäure fast nicht befreien kann, ohne dasselbe in der kürzesten Zeit zersetzt zu finden. — Von Alkohol wird unser Salz reichlich aufgenommen und kann man diese, sowie die wässrige Lösung auf dem Wasserbade eindampfen, um sehr schön

ausgebildete, doch etwas gefärbte Krystalle zu erhalten. Wenn trocken, geht die Farbe derselben mit der Zeit durch gelb und roth in schwarz über, doch selbst dann noch lässt sich der grösste Theil durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure regeneriren. Ebenso wirkt das Licht; es wurden die Korke der Röhren, welche dieses Salz enthielten, immer schneller gebräunt, je mehr das Licht Zutreten konnte. Trocken erhitzt giebt das Salz Jodwasserstoff und Jod ab, dann verflüchtigt sich ein Sublimat und destillirt ein braunes Oel über, während ein kohliges Rückstand bleibt. — Silber- und Platinsalze werden sogleich reducirt. Die Alkalien geben einen weisslichen Niederschlag, welcher an der Luft sich färbt und in der Wärme zu Kügelchen zusammenschmilzt. — Oxalsäure giebt in der Kälte und in verdünnten Lösungen keine Reaction: dampft man aber bis zu einer gewissen Concentration ein, so erhält man einen rothen Niederschlag, welcher beim Zutritt der Luft noch an Feuer gewinnt. Diese Reaction ist sehr charakteristisch für das Jodür der Base β . — Zur Darstellung des schwefelsauren Salzes braucht man nur eine concentrirtere Lösung der vorbeschriebenen Verbindung mit Schwefelsäure zu versetzen; dasselbe scheidet sich sogleich in kleinen Krystallen ab und man vervollständigt die Reaction durch leichtes Erwärmen. Den Niederschlag, unlöslich in dieser Flüssigkeit, bringt man auf ein Asbestfilter, wäscht mit verdünnter Schwefelsäure aus, dann mit Alkohol und Aether bis er neutral ist und trocknet zwischen Papier und bei 100° . Lässt man letztere Operation zu lange andauern, so färbt sich das Salz an der Oberfläche etwas röthlich. Folgende Zahlen charakterisiren es als das neutrale Salz:

0.1942 Salz gaben 0.3325 CO_2 und 0.086 H_2O ,
 0.0951 gab 0.0856 BaSO_4 .

	Berechnung:	Versuch:
C	— 46.87	— 46.69
H	— 4.68	— 4.97
S	— 12.50	— 12.33 oder
SO_3	— 31.25	— 30.83.

Es ist also die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}'_6$ $\left. \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}_2, \text{SO}_4$ und scheint

kein Krystallwasser zu enthalten.

Dasselbe löst sich ohne Schwierigkeit in Wasser, besser in warmem; die Lösung färbt sich jedoch etwas. Die Alkalien geben dieselben Reactionen, wie früher erwähnt. Ammoniak löst den gebildeten Niederschlag wieder auf. Starke Salzsäure, Salpetersäure und selbst Schwefelsäure geben weisse Fällungen, welche nichts als das unveränderte schwefelsaure Salz sind.

Von grösster Wichtigkeit ist die Einwirkung der Oxydationsmittel. Rauchende Salpetersäure schwärzt die Flüssigkeit unter Bildung eines dunkeln Niederschlags. Unterchlorigsaures Kali fällt blau, welche Farbe bei Luftzutritt in roth übergeht. Salpetrigsaures Kali veranlasst sogleich einen zinnberrothen Niederschlag, welcher in heissem Wasser selbst unlöslich ist. Die Lösung in Alkohol oder Aether aber hat eine gelbrothe Farbe, etwa die des doppelt chromsauren Kali's. (Azoverbindung?)

Durch doppelte Zersetzung des eben beschriebenen Salzes mit Chlorbaryum erhält man das chlorwasserstoffsäure Naphtyldiamin β . Man verfährt jedoch praktischer in der Art, dass man das Jodür mit rauchender Salzsäure fällt, den krystallinischen Niederschlag entweder umkrystallisirt oder denselben auf dem Asbestfilter mit sehr verdünnter Salzsäure wäscht, auf porösem Porzellan und dann bei etwa 60–70° trocknet. So dargestellt zersetzt sich das Salz nicht, während das öftere Umkrystallisiren nur mit der grössten Vorsicht ausgeführt werden kann. Es gab folgende Zahlenbelege:

0.2232 Subst. gaben 0.4240 CO_2 und 0.1080 H_2O .

	Versuch:	Berechnung:
C	— 51.80	— 51.94
H	— 5.37	— 5.19
(Cl	— „	— 30.75)

entspricht also der Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{10} \text{H}_6 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}_2, \text{Cl}_2$. Möglicher Weise

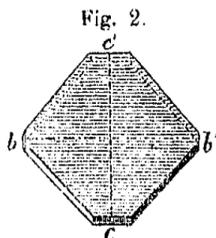
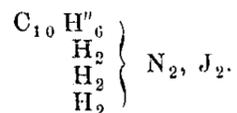
kann man auch ein Salz mit einem Aequivalent Chlorwasserstoffsäure erhalten, doch viel stabiler als die Jodverbindung, zersetzt sich das chlorwasserstoffsäure Salz bis 80° C. nicht. Obwohl es in Wasser im neutralen Zustand recht gut löslich ist, vermindert sich diese Eigenschaft, je mehr Säure dasselbe enthält. Dieser Charakter ist allgemein für alle Salze dieser zwei Basen. Trocken erhitzt, giebt es Chlorwasserstoff ab, es erscheint ein Sublimat und bleibt eine schwer zu verbrennende Kohle. Seine reducirenden Eigenschaften auf Silber- und Platinsalze, die Fällung mit Alkalien, sowie die andern Reactionen sind gleich den vorhin angeführten, nur dass das unterchlorigsaure Kali sogleich eine schwarze Fällung und schwache Röthung der Flüssigkeit giebt, während dieses Phänomen beim schwefelsauren Salze erst nach dem Ansäuern mit Salzsäure eintritt.

Ich gehe jetzt über zur Beschreibung einiger Salze der Base, welche vom Dinitronaphtalin α derivirt und daraus durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure im status nascens in der vorbesprochenen Weise dargestellt wird. — Doch ist es hier vortheilhafter, das erhaltene Product aus Wasser umzukrystallisiren, da Alkohol nur langsam und

unvollkommene Krystalle liefert. Dieses Jodür gab auf Porzellan und über Chlorcalcium getrocknet folgende analytische Belege:

0.311 Subst. gaben			
0.331 CO ₂ und 0.089 H ₂ O			
0.2963 Subst. gab		0.33595 AgJ.	
Berechnung:		Versuch:	
C	— 28.98	—	29.02
H	— 2.88	—	3.18
J	— 61.35	—	61.28

es entspricht also der schon angegebenen Formel



Seine Eigenschaften stimmen so vollständig mit dem Salz von Naphtyldiamin β überein, dass ich nur wenig mehr hinzuzufügen habe. Es verliert in der Wärme auch Jodwasserstoffsäure, aber bisher gelang es mir nicht, ein Salz mit 1 äq. Säure darzustellen. Die krystallographische Untersuchung, welche Hr. Dr. Costa ausführte, lasse ich folgen:

Krystallisiert im monoklinischen System. Die Axe geneigt in der Ebene der Brachydiagonale; diese Neigung ist jeddch nicht weniger als 80°. Zusammengesetzte Form: $oP \cdot \infty P \cdot \infty P \cdot \infty P \cdot \infty P$. (Fig. 2.) cc' Clinodiagonale, bb' Orthodiagonale. Die Krystalle sind kleine, dünne Täfelchen, welche man unter dem Mikroskop als schiefe Prismen mit rhombischer oder rhomboidaler Basis erkennt, deren ebene Winkel wenig über und unter 90° liegen, was sie fast als ein Rechteck erscheinen lässt. Die stumpfen Ecken des geneigten Prisma's ∞P sind immer geschnitten durch die Seiten des Clinopinakoids $\infty P \cdot \infty$ und nicht selten dagegen die spitzen durch die Seiten des Orthopinakoids $\infty P \cdot \infty$. Die Seiten von oP haben einen schwachen Hellglanz, Streifung parallel der Orthodiagonale bb' , und eine weisse in's Strohgelbe ziehende Farbe. — Diese Täfelchen sind halbdurchsichtig und spröde. Ihr Pulver ist ganz weiss.

Trocken erhitzt giebt dieses Salz zuerst Jodwasserstoff, dann Jod ab, bis es sich vollständig zersetzt. — Eisenchlorid färbt es roth, dann violett, bis es ganz schwarz wird.

Das schwefelsaure Naphtyldiamin α wird nach derselben Methode dargestellt wie das der Base β , da es ebenso in den sauren Flüssigkeiten, wie auch in Alkohol und Aether fast unlöslich ist. — Nachdem bei 100° getrocknet, wurde analysirt:

0.1175 Subst. gaben		0.2020 CO ₂ und 0.052 H ₂ O	
0.07985	„ gab	0.0722 BaOSQ ₃ .	

III/1/3

	Berechnung:	Versuch:
C	— 46.69	— 46.88
H	— 4.97	— 4.91
S	— 12.50	— 12.42
SO ₃	— 31.25	— 31.05.

Es ist dieses ein weisses in feinen Nadeln krystallisirendes Salz und hat dieselben äusseren Eigenschaften wie das des Naphtyldiamins β . In wässriger Lösung zeigt es folgende charakteristische Reactionen: Unterchlorigsaures Kali giebt der Flüssigkeit eine schöne violette Farbe, welche durch einen Ueberschuss in roth übergeführt wird, während sich rothe Flocken abscheiden. Beim Zusetzen eines Tropfens Salzsäure jedoch nimmt die Flüssigkeit ihre vorige Farbe wieder an; der erscheinende blaue Niederschlag wird beim Zutritt der Luft dunkler. — Rauchende Salpetersäure bringt eine schöne rothe Farbe hervor. — Salpetrigsaures Kali wirkt in verdünnten Lösungen ebenso wie das vorhergehende Reagens; Lösungen aber, welche noch Krystalle enthalten, werden dadurch violett gefärbt und setzen einen eben solchen Niederschlag ab. Die wirklich prachtvolle Farbe derselben wird aber leider bald dunkler und geht in schwarz über.

Von den Salzen dieser Basis stellte ich auch noch das chlorwasserstoffsäure Naphtyldiamin α dar, welches in weissen feinen Prismen krystallisirt. Die Reactionen der wässrigen Lösung dieses Salzes sind die nämlichen als die des vorhergehenden; unterchlorigsaures Kali giebt jedoch gleich den violetten Niederschlag. Es scheint, dass diese Reaction von der Wirkung freien Chlors herrührt, denn auch Chlorwasser wirkt in derselben Weise, nur energischer.

Ich bin jetzt mit der Darstellung der freien Basen, sowie noch einiger Verbindungen derselben beschäftigt und hoffe, darüber nächstens der Gesellschaft Mittheilungen machen zu können. Ebenso werde ich vielleicht da schon im Stande sein, ein neues Triamin zu beschreiben, welches ich aus dem vorhin angezeigten Trinitronaphtalin gewinnen kann, während ich mir die Interpretation aller dieser That-sachen zum Schluss vorbehalte. Schliesslich muss ich noch meinen besten Dank Hrn. Dr. Costa sagen, welcher durch seine Hülfe mir das Studium dieser zwei isomeren Verbindungen bedeutend erleichterte.

Lissabon, Chemisches Laboratorium der polytechnischen Schule.

Correspondenzen.

12. Ch. Friedel, aus Paris den 10. Januar 1870.

Sitzung der Akademie vom 27. December 1869.

Hr. Isidore Pierre, ohne so schroff in seiner Ansicht über die Abwesenheit des Natriums in gewissen Pflanzen und besonders im Korn zu sein, wie Hr. Peligot, ist doch der Meinung, dass in dem letzteren das Kalium allein eine wichtige Rolle spiele. Im Korn vermehrt sich nämlich der Kaliumgehalt bis zur Reife, während der Natriumgehalt derselbe bleibt, wenn er nicht sogar abnimmt.

Hr. Gaudin legt der Akademie eine Anzahl Proben von nachgemachten Edelsteinen vor, die beim Zusammenschmelzen von Thonerde und Kieselerde im Knallgasgebläse erhalten wurden. Es ist nöthig Kieselerde hinzuzufügen, weil die Thonerde eine zu grosse Neigung hat zu krystallisiren.

Die Härte des erhaltenen Glases wird dadurch vermindert, aber sie bleibt doch noch viel grösser als die anderer künstlicher Steine. Der Verfasser fügt noch einige Bemerkungen über die durch verschiedene Metalloxyde erhaltenen Färbungen hinzu, Färbungen, die nicht dieselben sind, an welche man unter gewöhnlichen Umständen gewöhnt ist.

Hr. Cloëz erinnert daran, dass er schon im Jahre 1866 ein Verfahren zur Reinigung von Schwefelkohlenstoff angegeben hat, welches darin besteht, diese Flüssigkeit 24 Stunden lang mit $\frac{1}{2}$ pCt. ihres Gewichts an feingepulvertem Quecksilber-Chlorid in Berührung zu lassen; nach der Decantation wird 0,02 Grm. eines geruchlosen Fettkörpers hinzugefügt und dann destillirt.

Hr. Sterry Hunt giebt eine Anzahl Reactionen von Kupferverbindungen an. Kupferoxydul löst sich schon in der Kälte und viel leichter in der Wärme in einer Lösung von Chlor-Magnesium unter Abscheidung von Magnesiahydrat und Bildung von Kupferchlorür, welches sich in dem Ueberschuss des Chlor-Magnesiums löst. Wird festes Kupferchlorür mit Magnesia und Wasser in Berührung gebracht, so bildet sich Kupferoxydulhydrat und Magnesiumchlorid. Eine Lösung von Chlor-Magnesium von 1,23 sp. G. kann bei 12° ungefähr 7,10 pCt. Kupferchlorür aufnehmen. Bei der Einwirkung von Eisenchlorür auf Kupferoxydul entsteht Eisenoxyd unter theilweiser Reduction von metallischem Kupfer.

Hr. Terreil hat die Einwirkung von einfach Schwefelnatrium in zehnfach verdünnter Lösung auf eine grosse Anzahl von natürlichen Schwefelmetallen untersucht. Einige derselben sind darin löslich und können so von den anderen, die unlöslich sind, getrennt werden. Die einfachen natürlichen Schwefelverbindungen, deren Metalle in Schwefel-

kalium lösliche Sulfüre bilden, lösen sich auf mit Ausnahme derer von Molybdän und Zinn. Das Realgar ist nicht völlig löslich und hinterlässt ein schwarzes Sub-Sulfür von Arsen. Schwefeleisen und Schwefelnickel lösen sich in Schwefelnatrium mit äusserster Langsamkeit auf. Der Magnetkies ist löslicher als der Speerkies und der Schwefelkies ist unangreifbar. Die Arsenüre und Antimonüre sind unangreifbar. Die Schwefel-Antimon- und Schwefel-Arsenverbindungen, wie Mispickel, Kobaltglanz, Nickelglanz, Fahlerz, Bournonit, Boulangerit u. s. w. sind unangreifbar. Andererseits wird der Plagionit, der Zinkonit, der Jamesonit, der Berthierit, der Proustite, das Rothgültigerz u. s. w. zerlegt, indem dabei Schwefelmetall frei wird.

Hr. Personne hat erkannt, dass das nach Angabe des Hrn. Roussin dargestellte Chloralhydrat eine Verbindung von Chloral mit Alkohol ist: $C_2HCl_3O \cdot C_2H_6O$; eine Art dreifach gechlorten Acetals, und das erklärt die Abweichung der Eigenschaften dieser Verbindung von denen des Chloralhydrats. Letzteres schmilzt bei 46° und destillirt ohne Rückstand zwischen 96 und 98° . Das Product des Hrn. Roussin schmilzt bei 56° (50° Personne) und siedet bei 145° , aber nicht constant. Man kann die letztere Verbindung darstellen, indem man absoluten Alkohol auf Chloral-Anhydrid einwirken lässt. Es wird bei dieser Reaction viel Wärme frei.

Hr. Dubrunfant versichert, gegenüber der Aussage des Hrn. Maumené, dass der Invert-Zucker ein Gemenge von Glycose und Levulose ist, das durch den von ihm beschriebenen Process genau getrennt werden kann, d. h. wenn man die beiden Zuckerarten in die Kalkverbindungen überführt. Er giebt mit Genauigkeit die Operationsmethode an, die hier zu wiederholen zu weit führen würde.

Hr. Phipson hat in der grünen Nusschale mehrere Verbindungen gefunden, deren Studium noch nicht sehr weit geführt scheint. Er hat bemerkt, dass die frischen Nusschalen eine hinlänglich grosse Begierde, Sauerstoff aufzunehmen, zeigen, um zur Luft-Analyse wie die Pyrogallussäure in Gegenwart von Natronlauge zu dienen.

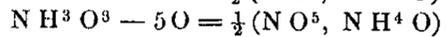
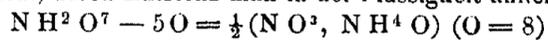
Hr. Dehérain legt seine Untersuchungen bezüglich der Umwandlungen und Wanderungen der Grundstoffe in den Pflanzen vor, Untersuchungen, die schon erwähnt worden sind.

Hr. Royer ersetzte in dem porösen Gefäss eines Grove'schen Elements die Salpetersäure durch Oxalsäure und constatirte die Bildung von Ameisensäure durch Reduction der Oxalsäure. Es entweicht nur Wasserstoff aber keine Spur Kohlensäure.

Sitzung vom 3. Januar 1870.

Hr. H. Ste. Claire Deville bekämpft bei Gelegenheit von Versuchen über die Lösung von Zink in Salpetersäure von verschiedener Concentration die Vorstellungen, welche die meisten Chemiker sich

vom Entstehungszustand der Körper machen. Er hat bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Zink, welchen Grad der Concentration diese auch hatte, niemals eine Spur von Wasserstoffabgabe bemerken können. Die einzigen Gase, welche, je nach den Umständen und in verschiedenen Mengen, auftreten, sind Stickstoff, Stickoxydul und Stickoxyd. Zu gleicher Zeit bildet sich salpetersaures und salpetrigsaures Ammoniak durch Fortnahme des Sauerstoffs aus dem Säure-Bihydrat oder -Trihydrat, deren Existenz man in der Flüssigkeit annehmen kann:



Er sieht bei diesen Versuchen nichts, was die Annahme eines besonderen Zustands des Wasserstoffs im Augenblick, wo er frei werden sollte, fordert. Nach ihm kann ein Körper nur entweder in Verbindung oder im freien Zustand sein. Man kann zwischen diesen beiden Zuständen keinen anderen annehmen.

Es scheint mir jedoch, dass wir, uns der mechanischen Betrachtungsweise bedienend, welcher der Verfasser mit Recht so viel Werth beilegt, zwischen den beiden statischen Zuständen der Körper, nämlich dem Zustand der Verbindung und dem der Freiheit (der letztere ist oft nichts anderes als eine Art von Verbindung) einen dynamischen Zustand begreifen können, der von gewissen eigenthümlichen Thatsachen Rechenchaft giebt. Die Materie in diesem Zustande würde sich von der im freien Zustande durch eine gewisse Wärmemenge unterscheiden, welche nöthig gewesen, um die Zerlegung der Verbindung herbeizuführen und die durch das Hervorbringen einer neuen Verbindung restituirt wird, oder dadurch, dass der betreffende Körper in Freiheit gesetzt wird in dem Fall, wo sein Molekül aus mehreren Atomen gebildet ist.

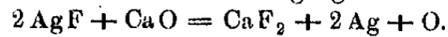
Hr. Jouglet theilt einige Einzelheiten über Hrn. Dodé's Verfahren, Gläser zu platiniren, mit, das in der Fabrik in Wailly (Aisne) gebraucht wird. Platinchlorür wird mit Lavendel-Essenz zerrieben, die Flüssigkeit decantirt, filtrirt, dann ebenfalls mit Lavendel-Essenz versetztes kohlsaures und borsaures Blei hinzugefügt. Sodann verbreitet man diese Flüssigkeit über das Glas und erhitzt es in Muffeln von besondrer Construction. Die Spiegel sind auf der vordern Oberfläche sehr schön platinirt; sie sind durchscheinend.

Hr. Fleury veröffentlicht eine Mittheilung über zwei Verbindungen aus dem weissen Steinschwamme. Der Pilz des Lerchenbaums, mit Aether ausgezogen, hinterlässt nach dem Verdunsten einen festen Rückstand, welcher ein Harz und eine Säure, die Agaricin-Säure enthält, welcher der Verfasser die Formel $\text{C}^{16} \text{H}^{28} \text{O}^5$ giebt.

In der Sitzung der Société chimique des 7. Januar haben wegen Wahlen des Vorstandes keine Vorträge stattfinden können.

13. R. Gerstl, aus London, 15. Januar.

Die Weihnachtszeit, während welcher in England alle Welt nur den häuslichen Freuden lebt, hatte auch die Chemical und die Royal Society in Ruhe versetzt, aus welcher bis jetzt nur die Königl. Gesellschaft hervorgetreten ist. In ihrer gestrigen Sitzung wurde eine detaillirte Arbeit über Fluorsilber von Gore mitgetheilt. Das Salz ward bereitet durch Behandeln von kohlen-saurem Silberoxyd mit einer wässrigen Lösung von Fluorwasserstoffsäure und Eindampfen in einer Platinschale; letzte Operation muss mit besonderer Sorgfalt ausgeführt werden, sagt der Verfasser, — doch giebt er nicht an, worin die Vorsicht zu bestehen hat. Das Salz ward analysirt, sowohl in Bezug auf den Fluorgehalt, als auf den des Silbers. Das Fluor ward bestimmt als Fluorcalcium, erhalten durch Eintragen von Aetzkalk in die wässrige Lösung des Fluorsilbers. Der Vorgang hier ist:



Das Silber ward bestimmt als Rückstand, welcher bleibt, wenn trockenes Ammoniakgas über AgF geleitet wird in einer zur Rothgluth erhitzten Platinröhre. Das Ergebniss verschiedener Analysen war, dass Fluorsilber zusammengesetzt ist aus 19 Th. Fluor und 108 Th. Silber.

Fluorsilber ist ein gelblich-braunes erdiges Pulver, so wie es nach seiner Bereitung erscheint; allein, wenn geschmolzen, ist es eine schwarze, hornige Masse. Es ist leicht löslich in Wasser, und zerfließlich an der Luft; in absolutem Alkohol beinahe unlöslich. Sein spec. Gew. (in ungeschmolzenem Zustande) bei 15,5° C. ist 5.852. Aus wässriger Lösung scheidet sich ein Theil des Salzes in wasserhaltigen Krystallen aus; der andere Theil scheidet sich in wasserfreiem, nicht-krystallinischem Zustande aus. Wird das geschmolzene Salz langsam abgekühlt, so zeigt die Oberfläche auch krystallinische Structur. Die Sonnenstrahlen zersetzen das trockene Salz nicht, und auch Rothglühhitze zerlegt es nicht, so lange die geschmolzene Masse in trockener Luft sich befindet; doch in feuchter Atmosphäre geht die Zersetzung rasch vor sich unter Abscheidung metallischen Silbers. Fluorsilber in ungeschmolzenem Zustande greift Platingefässe an.

Gegen Electricität verhält sich das geschmolzene Salz sehr gut leitend und es findet keine sichtbare Entbindung von Gas statt. Eine gesättigte wässrige Lösung von Fluorsilber setzte an dem einen Pole Krystalle von Silber, an dem andern eine braune Kruste von Silber-superoxyd ab; auch hier war keine Gasentwicklung bemerkbar.

Als das geschmolzene Salz als Flüssigkeit für eine galvanische Zelle angewendet wurde, ergab sich die folgende electricische Reihe: Silber, Platin, Kohle von lignum vitae, Palladium, Gold. In verdünnter wässriger Lösung war die Reihe die folgende: Aluminium,

Magnesium, Silicium, Iridium, Rhodium, Kohle von *lignum vitae*, Platin, Silber, Palladium, Tellurium, Gold.

Wasserstoff zerlegt Fluorsilber nur in der Rothglühhitze. Stickstoff wirkt nicht auf das Salz ein, selbst nicht in hohen Hitzeegraden. Ammoniakgas wird von trockenem Salze in überaus grossen Mengen absorbirt, in einem Experimente hatte 1 Vol. AgF 844 Vol. NH_3 absorbirt. Geschmolzenes Fluorsilber wird vollständig durch NH_3 Gas zersetzt, und Gleiches geschieht, wenn concentrirte Ammoniakflüssigkeit in eine gesättigte Lösung des Salzes getropfelt wird. Sauerstoff greift AgF weder in gewöhnlicher Temperatur an, noch in der Glühhitze. Die Oxyde des Stickstoffs haben sich auch als gänzlich unwirksam erwiesen.

Beim Leiten eines trockenen Stromes von Fluorwasserstoffsäure über Fluorsilber scheint sich ein saures Salz zu bilden, das sich aber sehr schnell zersetzt.

In den Experimenten, welche Herr Gore unternahm, um das Verhalten des Fluorsilbers gegen Chlor festzusetzen, stiess er auf gewaltige Schwierigkeiten. Gefässe von Glas, Platin, Gold, Kohle, Graphit wurden von dem gereinigten Chlor und Fluorsilber aufs heftigste angegriffen. Bei Anwendung von Graphit erhielt Herr Gore eine neue Verbindung, bestehend aus Fluor und Kohle. Hierüber, sowie über die Fortsetzung der Versuche Fluorsilber mit Chlor zu behandeln, gedenkt der emsige Forscher demnächst weitem Bericht zu geben.

Maskelyne hatte einen sehr ausführlichen Bericht über die Mineralbestandtheile zweier Meteorite eingesandt. Der chemische Theil der Arbeit ist von Flight. Der eine der Steine, der Busti Aerolit (so genannt von seinem Fundorte in Indien) enthält grössere Mengen von Schwefelcalcium, das nebst kleinen goldgelben Octaëdern in Augit eingebettet ist. Dies Schwefelcalcium, gemengt mit etwas Schwefelmagnesium, schwefelsaurem und kohlen-saurem Kalk, findet sich in kleinen Ballen vor, welche sich gleichmässig nach drei Richtungen spalten, unter Winkeln, deren Messungen im Durchschnitt $89^\circ 57'$ betragen. Das Vorkommen eines derartigen Sulfides in einem Meteorite zeigt, dass die Umstände, unter welchen die Bestandtheile des Gesteines sich zusammengefügt haben, sehr verschieden von denen unseres Planeten sein müssen. H^2O und O können nicht zugegen gewesen sein. Andererseits lässt die Bildung von Schwefelcalcium in enormer Hitze — die krystallinische Structur spricht unwiderleglich für plutonische Entstehung — die Gegenwart eines reducirenden Stoffes vermuthen. Graham's Entdeckung von Wasserstoff in Meteor-eisen bestätigt eine solche Vermuthung.

Die kleinen goldgelben Octaëder, vom Verfasser Osbornit genannt, scheinen Oxysulfid von Titan and Calcium zu sein. Die äusserst geringe Menge des Materials gestattete keine präcise Bestimmung desselben.

Der Augit, in welchem die zwei obigen Minerale eingelagert vorkommen, erscheint in blass-violetten Krystallen, die dem monoklinödrischen Systeme angehören. Seine Hauptbestandtheile sind Kieselsäure — — 55,4, Magnesia — — 23,6 und Kalk — — 20,0, nebst Spuren von Eisen, Natrium und Lithium.

Die Hauptmasse des Gesteines bildet ein Silicat, das in runden Zahlen 58 Proc. Kieselsäure und 40 Proc. Magnesia enthält.

Das Eisen des Meteorits ist von Nickel, etwa 4 Proc., und von Spuren von Phosphor begleitet.

Der zweite Meteorit, gefunden in Manegaum in Indien ist ein eisenreiches Silicat; auf 56 Proc. Kieselsäure und 23 Proc. Magnesia enthält es 20 Proc. Eisenoxyd. Maskelyne erklärt dieses Gestein als das reichste an Eisengehalt unter allen bekannten Aeroliten.

Die Kieselsäure wurde als Kieselfluorkalium bestimmt in einem eigens für den Zweck erdachten Platingefässe.

Aus einer frühern Sitzung der Chemical Society möchte ich folgende Notizen wiedergeben. Gelegentlich eines kleinen Vortrages über Absorption von Gasen in Seewasser, theilte Dr. Hugo Müller seine Beobachtungen über Absorption von CO^2 in Wasser mit. Er fand das Gas leichter löslich in Wasser, das etwas NaCl enthielt. Bei fernerer Untersuchung fand er, dass NaCl durch CO^2 zersetzt wird unter Bildung von HCl ; die Existenz der Salzsäure wird durch die Zerstörung der blauen Farbe des Ultramarins angedeutet, — NaCl Lösung und CO^2 haben keine Einwirkung auf den Farbstoff. Dr. Hugo Müller beobachtete noch einen andern Fall, wo CO^2 auf ein Chlorid in wässriger Lösung einwirkte, nämlich Bleichlorid, in dessen Lösung durch CO^2 ein Niederschlag von chlorkohlensaurem Blei entsteht.

Prof. Williamson fand diese Angaben von besonderem Werthe für die Theorie. Er hat seit Jahren schon die Ansicht gehegt, dass das Lösen der Salze im Wasser eigentlich eine Zersetzung sei.

14. L. Schad aus Warrington am 6. October 1869.

(Englische Patente.)

No. 732. W. Weldon, „Highgate“. „Fabrikation von Chlor.“
Datirt 10. März 1869.

Diese Erfindung bezieht sich hauptsächlich auf die Darstellung gewisser Verbindungen aus Manganrückständen und deren Wiederverwertung zur Chlorentwicklung.

Das Wesentlichste der äusserst ausführlichen und mit Zeichnungen versehenen Specification ist folgendes:

Das in den Manganrückständen enthaltene Chlormangan wird mit Kalkmilch zersetzt, das niedergeschlagene Manganoxydulhydrat oder

die Mischung von Manganoxydulhydrat und Kalk durch Hindurchblasen von Luft oxydirt und die so erhaltene Manganverbindung, nach Entfernung des Chlorecalciums durch Waschen, wieder zur Chlorentwicklung benutzt. Wendet man gerade nur soviel Kalk an als zur Zersetzung nöthig ist und oxydirt das gefällte Manganoxydulhydrat nur für sich, so erhält man nie eine höhere Oxydationsstufe als MnO , MnO_2 (Mn_2O_3), mischt man dagegen dem gefällten Manganoxydulhydrat ein Aequivalent Kalk zu, so ist das nach vollständig erfolgter Oxydation entstandene Produkt CaO , MnO_2 oder m. a. W. der Kalk kann das Manganoxydul im ersten Falle ersetzen und es ermöglichen, alles Oxyd in MnO_2 überzuführen.

No. 886. J. Horsley, „Cheltenham“. „Aufbewahren von Nitroglycerin.“ Datirt 23. März 1869.

Zu diesem Zweck mischt der Erfinder das Nitroglycerin mit Alaun oder schwefels. Magnesia. Die ungetrockneten Salze werden so fein gepulvert, daß sie durch ein Sieb hindurchgehen, welches 90—120 Maschen auf den Längenzoll hat. Eine zweckentsprechende Mischung ist $5\frac{1}{2}$ — 6 Unzen Glycerin und 16 Unzen Alaunpulver.

No. 819. C. F. Claus, „Middlesborough on Tees.“ „Kohlensaures Kali.“ Datirt 17. März 1869.

Die Fabrikation des kohlensauren Kali geschieht durch Zersetzung von Schwefelkalium in wässriger Lösung mittels Kohlensäure. Das Schwefelkalium wird entweder durch Zersetzung von schwefels. Kali mit Schwefelbaryum erhalten oder durch Reduction von schwefels. Kali mit Kohle.

No. 939. W. R. Lake, „Southampton-buildings“. „Natron und Kali.“ — „Eine Mittheilung.“ Datirt 29. März 1869.

Die Erfindung bezieht auf der bekannten Zersetzung von Kochsalz- oder Chlorkalium-Lösungen mittels Bleioxyd, wobei einestheils Natron und Kali und andertheils ein Bleioxychlorid gebildet wird. Das Neue des Processes besteht in einem Zusatz von Aetzkalk, der die Quantität des erzeugten Alkali's bedeutend erhöhen soll.

No. 969. G. Wells, „Westminster“. „Trennung von Kupfer und Wismuth.“ Datirt 31. März 1869.

Das feingepulverte Erz wird zuerst mit einer bestimmten Menge Salpeter gemischt, und hierauf in flachen mit Deckeln versehenen Pfannen nicht höher als 150°C . erhitzt. Sobald das Erz diesen Hitzgrad erreicht hat, wird etwas Dampf daraufgeführt und der Inhalt der Schalen unter Zutritt von Luft tüchtig umgearbeitet, wobei das Kupfervitriol umgewandelt wird.

No. 1060. L. Mond, „Farnworth“. „Benutzung von Sodarückständen.“ Datirt 7. April 1869.

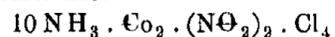
Dies Patent bezieht sich auf die Benutzung des Rückstandes, welcher bleibt, nachdem Sodarückstände zur Gewinnung von Schwefel oxydirt und ausgelaugt sind. Der Patentinhaber schlägt vor, mit diesem Rückstand einen Theil des kohlen. Kalks in der Rohsodamischung zu ersetzen.

15. W. Gibbs aus Cambridge (Amerika) am 27. December 1869.

Ich habe neuerdings das Studium der Ammoniakcobalt-Basen aufgenommen und hoffe, dass die bereits gewonnenen Resultate genug Interesse haben werden, um meinen Vorsatz, sie zum Gegenstande eines Briefes zu machen, zu rechtfertigen.

In der gemeinsamen Abhandlung von Genth und mir, haben wir dargethan, dass Xanthocobalt nicht das einzige Product der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ammoniakalische Cobaltlösung, oder auf eine ammoniakalische Lösung von Rosecobalt und Purpurecobalt ist, sondern dass höchst wahrscheinlich gleichzeitig eine andere Base gebildet wird. In einer der Amerikanischen Societät der Wissenschaften vorgelesenen Abhandlung, die in den Verhandlungen dieser Gesellschaft für das Jahr 1858 veröffentlicht ist, habe ich einen kurzen Bericht über die Constitution und Eigenschaften der Schwefelverbindung dieser Base gegeben, welcher ich der Kürze wegen den Namen Flavocobalt gebe. In Hinsicht auf die Zusammensetzung von Xanthocobalt nahm ich — nur vorläufig — an, dass Flavocobalt die Gruppe NO und nicht die Gruppe NO₂ enthielte, und liess die Entscheidung der Frage, bis weitere Untersuchungen hierüber gemacht wären, offen.

Mit Befriedigung theile ich jetzt mit, dass das Chlorid des Xanthocobalts folgende Formel hat:



und mithin betrachtet werden kann wie das Chlorid von Purpurecobalt, indem 2 Atome Chlor durch 2 Atome NO₂ ersetzt sind. Ob nun Xanthocobalt als ein Radical betrachtet werden muss oder nicht, wird natürlich von der Definition des Begriffs Radical abhängen.

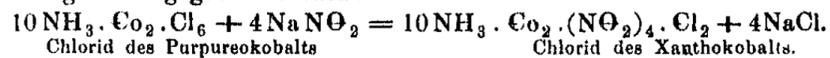
Jedenfalls ist es sicher, dass der Atomcomplex, $10 \text{NH}_3 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NO}_2)_2$ von einer Verbindung in die andere umgeformt werden kann und es wird daher angemessen sein, ihm einen besonderen Namen zu geben — sei es auch nur der Abkürzung wegen.

Wird eine heisse Lösung von Purpurecobalt-Chlorid in eine Lösung von salpetrigsaurem Natrium, NaNO₂, der einige Tropfen Essigsäure hinzugefügt sind, eingetragen, so bildet sich eine tief orange-farbene Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten Krystalle ausscheiden,

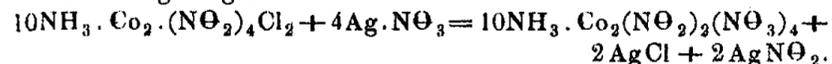
welche aus dem Chlorid von Flavokobalt bestehen und folgende Formel haben:



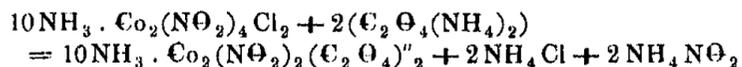
Die in diesem Falle stattfindende Reaction kann durch die Gleichung wiedergegeben werden:



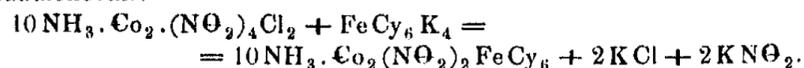
Das Flavokobalt-Chlorid gleicht sehr dem Xanthkobalt-Chlorid. Es giebt eine Reihe schön krystallisirter Doppelsalze mit den Chloriden von Gold, Platin, Zinn, Quecksilber und anderen Metallen. Wird das Chlorid mit einer sauren Lösung von salpetersaurem Silber behandelt, so bildet sich das Nitrat von Xanthkobalt. Die Reaction wird durch die Gleichung ausgedrückt:



Mit oxalsaurem Ammonium giebt es das oxalsaure Salz des Xanthkobalt:

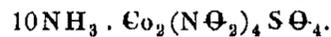


Mit Kaliumeisencyanid giebt es die Eisencyanidverbindung von Xanthkobalt:



Diese letzte Reaction ist namentlich interessant, weil von Genth und mir erwähnt ist, dass das Xanthkobalt-Chlorid nicht das Ferrocyanid von Xanthkobalt giebt, wenn es mit Kaliumeisencyanid behandelt wird.

Das Sulfat von Flavokobalt hat die Formel:

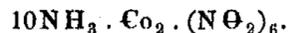


Das Nitrat ist wasserfrei und hat die Formel:

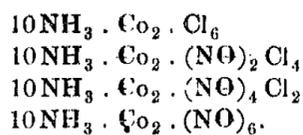


Das Chlorid, das Sulfat und Nitrat sind krystallinisch, haben eine tiefe orange Farbe und sind leicht löslich in heissem Wasser, sie geben flockichte Niederschläge mit den Cyan-Alkalien und salpetersaurem Platin, Kobalt, Nickel und Cadmium; das salpetersaure Xanthkobalt giebt mit keinem dieser Reagentien Niederschläge.

Wenn Purpurekobalt-Chlorid mit salpetersaurem Silber behandelt wird, erhält man eine braun orangefarbene Lösung, aus welcher sich nach dem Verdunsten ein Salz in oktaëdrischen Krystallen abscheidet von der Formel:

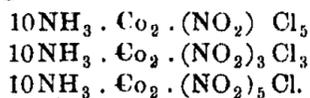


Die Existenz dieses Salzes setzt die Beziehungen des Xanthkobalts und Flavokobalts zum Purpurekobalt in das klarste Licht; denn wir haben die Reihen:



Ich bemerke hier ausdrücklich, dass ich dies nur als erfahrungsgemäss gefundene Formeln betrachte und völlig die alte Ansicht verlasse, nach welcher diese Körper wie „gepaarte Verbindungen“ betrachtet werden müssen.

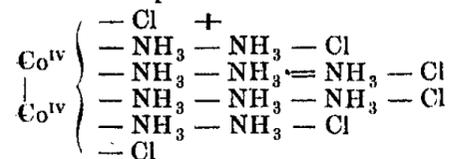
Da in den obigen Verbindungen Co_2 6 Verwandtschaftseinheiten hat, so müssen wir erwarten, dass wir im weiteren Verlauf unserer Arbeit mit Verbindungen bekannt werden von der Formel:



Diese Formeln sind gewiss theoretisch möglich, aber ich habe bis jetzt noch keinen Beweis für ihre Existenz erhalten, in der That neige ich mich, ohne die Gefahr zu verkennen, Schlüsse von negativer Beweiskraft zu ziehen, doch zu der Ansicht hin, dass in den Purpureokobalt-Verbindungen die sechs Verwandtschaftseinheiten auf je zwei vertheilt sind, während sie in den Roseokobalt-Verbindungen auf je drei vertheilt sind.

Wenn man von der Thatsache ausgeht, dass in den Salzen des Luteokobalts zwei Atome Ammoniak mehr enthalten sind als in denen des Roseokobalts und Purpureokobalts, könnten in den beiden letztgenannten Basen zwei oder vier Verwandtschaftseinheiten ungesättigt sein. Ich habe, nun übereinstimmend damit, gefunden, dass einige, wenn nicht alle, Salze dieser beiden Basen Brom und Jod durch directe Addition aufzunehmen und damit krystallinische Verbindungen bilden, die äusserst unbeständig sind und nicht leicht ohne Zersetzung getrocknet werden können.

So verbindet sich das Nitrat von Purpureokobalt in Lösung (das sogenannte wasserfreie salpetersaure Roseokobalt) direct mit Brom zu schönen orangefarbenen Krystallen. Ihre Fähigkeit, solche Verbindungen zu bilden, erscheint sehr klar, wenn wir Blomstrand's Ansicht über die Constitution der Ammoniak-Kobalt-Basen folgen, nach welcher das Chlorid von Purpureokobalt die rationelle Formel hat:



und wenn wir ferner annehmen, dass Chlor ebenso gut dreiatomig als einatomig oder wenigstens, dass die Einheit nicht die Grenze

seiner Atomigkeit ist. Nach derselben Auffassung sollten dann die Salze von Luteokobalt ebenfalls im Stande sein, sich noch weiter mit den Halogenen zu verbinden und ich habe gefunden, dass dies in der That der Fall ist.

In einem weiteren Briefe hoffe ich fernere Resultate mitzuthellen, da die Verbindungen des sechsatomigen Kobalts sicherlich sehr zahlreich sind.

Herr F. W. Clarke hat mir eine Methode der Trennung des Zinns von Antimon, Arsen und Molybdän mitgetheilt, die wohl Beachtung zu verdienen scheint. Dieselbe stützt sich auf die Thatsache, dass Schwefelzinn SnS_2 durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird bei Gegenwart von viel freier Oxalsäure, während andererseits Schwefelarsen und -Antimon unter denselben Bedingungen vollständig gefällt werden. Schwefelantimon löst sich beim längeren Kochen mit Oxalsäure in geringer Menge, wird aber durch etwas Schwefelwasserstoff leicht wieder gefällt. Um nun Zinn von Arsen und Antimon zu trennen, fügt Herr Clarke zu der Lösung Oxalsäure im Verhältniss von ungefähr 20 Grm. auf 1 Grm. Zinn, indem er dabei concentrirte Lösungen vermeidet. Die Flüssigkeit wird dann gekocht, mit SH_2 gesättigt und eine halbe Stunde an einem warmen Ort stehen gelassen; worauf dann noch einige Blasen Gas durchgetrieben werden und die Flüssigkeit filtrirt wird. Das Filtrat ist völlig frei von Antimon und Arsen, während es Sb_2S_3 und As_2S_3 auf dem Filter beinah absolut frei von Zinn enthält.

Schwefelantimon reisst immer eine Spur von Zinn mit, während Schwefelarsen unter denselben Umständen völlig frei davon ist. Das Filtrat muss dann mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, mit genügend Schwefelammonium versetzt, um den geringen Niederschlag zu lösen, der entsteht, und dann Essigsäure in grossem Ueberschuss zugefügt werden. Der Niederschlag wird ungefähr vier Stunden an einem warmen Ort stehen gelassen, abfiltrirt, mit einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak gewaschen, endlich bei freiem Luftzutritt geglüht und als Zinnsäure (SnO_2) gewogen.

Bei zwei Versuchen, bei denen bekannte Mengen von Zinn mit Antimon und Arsen gemischt waren, erhielt Herr Clarke 99,93 Proc. und 99,57 Proc. des Zinns wieder.

Wenn ein Ueberschuss von Schwefelalkali zu einer Lösung eines molybdänsauren Salzes gesetzt, dann ein Ueberschuss von verdünnter Salzsäure hinzugefügt und das Ganze 24 Stunden stehen gelassen wird, fällt jede Spur von Molybdän als Schwefelverbindung nieder, die sich leicht mit einer Mischung von Chlorammonium und verdünnter Salzsäure auswaschen lässt. Um Zinn von Molybdän zu trennen, werden die beiden Metalle zusammen als Sulfide gefällt und dann eine Stunde

lang mit Oxalsäure in dem oben angegebenen Verhältniss gekocht, bei Gegenwart von etwas freier Salzsäure.

Jede Spur von Zinn löst sich und das Filtrat von Schwefelmolybdän ist vollständig frei von Molybdän. Herr Clarke ist nicht so glücklich gewesen, Wolfram durch diese Methode von Zinn zu trennen.

Nächste Sitzung: Montag, den 24. Januar.

Diejenigen Herren Mitglieder, deren Adressen in dem beifolgenden Verzeichnisse nicht richtig angegeben sind, werden höflichst ersucht, dieselben berichtigen zu wollen.

Verzeichniss
der
Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft
am 1. Januar 1870.

A. Ehren-Mitglieder.

Bunsen, R., Geh. Reg.-Rath, Heidelberg.
Dumas, J., Sénateur, Membre de l'Institut, Paris.
Kolbe, H., Dr. phil., Professor, Leipzig.
Kopp, H., Dr. phil., Hofrath, Heidelberg.
Liebig, J. Freiherr von, Geh. Rath, München.
Wöhler, F., Geh. Medicinal-Rath, Göttingen.

B. Einheimische Mitglieder.

Ador, E., Stud. chem., Kanonierstr. 9.
Amende, R., Fabrikbesitzer, Müllerstr. 146.
Aron, J., Färbereibesitzer, Breitestr. 31.
Augustin, H. W. Th., Apotheker, Leipzigerstr. 74.
Baerwald, C. F., Director der Gasanstalt, Holzmarktstr. 6/7.
Baeyer, A., Dr. phil., Professor, Matthäi-Kirchstr. 23.
Bannow, Dr. phil., Assistent, Georgenstr. 34.
Barkowski, L., Fabrikbesitzer, Köpnickstr. 112.
Beusemann, L., Assistent, Kalkscheunenstr. 1.
Berlinger, A., Fabrikbesitzer, Charlottenburg, Sophienstr. 1a.
Brix, W., Dr. phil., Johannisstr. 10.
Burg, O., Dr. phil., Schönhauserstr. 57.
Caspari, P., Dr. phil., Neue Friedrichsstr. 28.
Cochius, H., Dr. phil., Lehrer, Potsdamerstr. 140.
Cohn, W., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Martiniquefelde bei Moabit.
Dreher, E., Dr. phil., Behrenstr. 1.
Eibuschütz, M., Chemiker, Bergmannstr. 2.
Eichhorn, H., Professor, Behrenstr. 28.
Emmerling, A., Dr. phil., Charlottenstr. 12.
Erdmann, E. O., Dr. phil., Docent, Schmidtstr. 18.
Erdmann, H., Dr. phil., Professor, Louisenstr. 56.
Filehne, W., Dr. med., Charlottenstr. 58.
Filly, C., Dr. phil., Alexandrinenstr. 100.
Finkener, R., Dr. phil., Professor, Junkerstr. 1.
Freese, C., Dr. phil., Kleine Alexanderstr. 29.
Frerichs, F. T., Dr. med., Geh. Medicinalrath, Roonstr. 6.
Fritzsche, Th. von, Stud., Dorotheenstr. 82.
Fröhling, R., Fabrikbesitzer, Prinzen-Allee 2/4.
Goldschmidt, Th., Fabrikbesitzer, Planufer 93.
Goldschmidt, M., Dr. phil., Oranienstr. 81/82.
Goldschmidt, G., Köpnickstr. 24.

- Gordon, C., Stud. chem., aus New-York, Georgenstr. 34.
Gröner, J., Fabrikbesitzer, Köpnickerstr. 112.
Grüne, W., Chemiker, Sebastianstr. 85.
Hauchecorne, W., Bergrath, Wilhelmstr. 86.
Heffter, L., Dr. phil., Fabrik-Director, Köpnickerstr. 3.
Heintzel, C., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Markgrafenstr. 98.
Hermes, O., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Ritterstr. 35.
Herzog, G., Dr. phil., Arcanist d. Kgl. Porz.-Manuf., Leipzigerstr. 4.
Heyer, J., Stud. chem., Leipzigerstr. 4.
Hilgenberg, E., Elisabeth-Ufer 52.
Hirschfeld, E., Oranienburger Communication.
Hobrecker, F., Assistent, Georgenstr. 34.
Hofmann, A. W., Dr. phil., Professor, Dorotheenstr. 10.
Hülsberg, G., Apotheker, Stralauerstr. 47.
Hüssener, H., Dr. phil., Blumeshof 4.
Jacobsen, E., Dr. phil., Invalidenstr. 66d.
Jaffé, B., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Charlottenburg, Salzufer 8.
Kayser, C. W., Fabrikbesitzer, Martiniquefelde bei Moabit.
Keferstein, C., Kaufmann, Kommandantenstr. 44.
Kerl, B., Dr. phil., Professor a. d. Bergakademie, Friedrichsstr. 242.
Knop, C. A., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Mittelstr. 42.
Koechlin, E., Colorist, Köpnickerstr. 20.
Krämer, G., Assistent, Georgenstr. 34.
Kunheim, H., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Lindenstr. 26.
Kunheim, L., Dr. phil., Commerzien-Rath, Lindenstr. 26.
Lasard, A., Dr. phil., Kaufmann, Hohenzollerstr. 6.
Liebermann, C., Dr. phil., Königgrätzerstr. 6.
Liebig, M., Köpenick.
Liebreich, O., Dr. med., Priv.-Docent, Dorotheenstr. 77.
Lindener, Chemiker, Chausseestr. 21.
Lohmeyer, J., Chemiker, Lützow-Ufer 11.
Lomax, R., Fabrikbesitzer, Neue Friedrichstr. 28.
Magnus, G., Geh. Reg.-Rath, Am Kupfergraben 7.
Marasse, S., Dr. phil., Lennéstr. 7.
Marggraff, A., Apotheker, Rosenthalerstr. 47.
Martius, C. A., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Rummelsburg bei Berlin.
Mendelssohn-Bartholdy, P., Dr. ph., Fabrikbes., Leipziger Platz 9.
Meyer, C. W., Hütten-Ingenieur, Schlesiensstr. 18/19.
Meyer, E., Dr. phil., Landsbergerstr. 85.
Meyer, V., Dr. phil., Köpnickerstr. 20.
Mitscherlich, Geh.-Med.-Rath, Jägerstr. 14.
Mücke, R., Dr. phil., Rosenthalerstr. 40.
Müller, D., Dr. phil., Königin-Augustastr. 8.
Müller, A., Dr. phil., Elisabethufer 27.
Mulert, R., Chemiker, Elisabethufer 51.

- Oppenheim, A., Dr. phil., Privat-Docent, Univ., Hohenzollernstr. 6.
 Ostermann, C. M., Fabrik-Director, Köpenick bei Berlin.
 Petersen, P., Stud., Dorotheenstr. 37.
 Philipp, Dr. phil., Assistent, Wollankstr. 22.
 Pinner, A., Dr. phil., Assistent, Georgenstr. 34.
 Rammelsberg, C., Dr. phil., Professor, Ritterstr. 30.
 Reich, O., Dr. phil., Elisabethstr. 60.
 Reichenheim, G., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Burgstr. 16.
 Reichert, G., Fabrikbesitzer, Hagelsbergerstr., 6.
 Reimann, M., Dr. phil., Docent a. d. Gew.-Akademie, Neanderstr. 8.
 Reimer, C., Stud., Bernburgerstr. 19.
 Rellstab, Dr. phil., Belle-Allianceplatz 14.
 Riess, P., Stud. phil., Spandauerstr. 81.
 Rohrbeck, W. S., Commerzienrath, Königgrätzerstr. 112.
 Rose, G., Dr. phil., Geh. Reg.-Rath, Mohrenstr. 13/14.
 Rosenthal, J., Dr. med., Professor, Blumeshof 1.
 Rüdorff, F., Dr. phil., Lehrer, Annenstr. 58.
 Rütgers, J., Fabrikbesitzer, Halleschestr. 19.
 Ruppert, F., Stud. chem., Carlsstr. 29.
 Sackur, H. Dr. phil., Fabrikbesitzer, Louisenstr. 52.
 Sarnow, C., Assistent, Ziegelstr. 19.
 Schacht, C., Dr. phil., Apotheker, Friedrichstr. 153 a.
 Schacht, J., E., Mediz.-Rath, Matthäikirchstr. 16.
 Schäffer, L., Dr. phil., Chemiker, Kesselstr. 10.
 Scheibler, C., Dr. phil., Alexandrinenstr. 24.
 Scheitz, Dr. phil., Bergmannstr. 2.
 Schellbach, R. H. P., Dr. phil., Mariannenplatz 6.
 Schellbach, Dr. phil., Ob. Lehr. am Friedr.-Gymnasium, Louisenstr. 45.
 Schering, E., Fabrikbesitzer, Chausseestr. 21.
 Schiffert, H., Colorist, Köpnickerstr. 3.
 Schneider, E. R., Dr. phil., Professor, Universität, Georgenstr. 25.
 Schnell, A., Stud. chem., Mittelstr.
 Schober, J., Mechaniker, Adalbertsstr. 35.
 Schultzen, O., Dr. med., Privat-Docent, Universität, Louisenstr. 24.
 Schwalbe, B., Dr. phil., Waterloo-Ufer 2.
 Sell, E., Dr. phil., Privat-Docent, Universität, Markthallenstr. E.
 Sonnenschein, F. L., Dr. phil., Professor, Universität, Bauhof 2.
 Stahlschmidt, Dr. phil., Professor, Gewerbe-Akademie, Schmidtstr. 5.
 Stephan, O., Fabrikbesitzer, Skalitzerstr. 68.
 Stork, Colorist, Schönweide bei Köpenick.
 Tiemann, Stud. phil., Albrechtstr. 18.
 Ulrich, K., Dr. phil., Assistent, Friedrichstr. 104 a.
 Vogel, H., Dr. phil., Krausnickstr. 8.
 Wallach, O., Dr. phil., Assistent, Georgenstr. 33.
 Walter, A., Dr. phil., Marienstr. 17/18.

Wartenberg, E., Kaufmann, Lindenstr. 26.
 Weigert, M., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Friedrichstr. 130.
 Wichelhaus, H., Dr. phil., Privat-Docent, Universität, Georgenstr. 33.
 Wichelhaus, J., Stud. agron., Dorotheenstr. 68.
 Wittenstein, E. G., Dr. phil., Teltowerstr. 3.
 Wolff, Dr. phil., Marienstr. 7.
 Ziureck, O., Dr. phil., Oranienstr. 127.

C. Auswärtige Mitglieder.

Abel, F., Professor F. R. S., Royal Arsenal, Woolwich.
 Abesser, O., Stud., Schalauneschestr. 7, Cöthen.
 Anders, E., Zuckerfabrikant, Alt-Ramft bei Freienwalde.
 Antoine, Ch., élève de l'école des mines, Paris.
 Arendt, R., Dr. phil., Leipzig.
 Armstrong, H. E., Stud. chem., Leipzig.
 Atcherly, R., adr. W. O. Lyon, 5 Middleton Road, Camdon Road, London.
 Atkinson, E., Dr. phil., Professor, Military College, Sandhurst
 Bäsecke, Dr. phil., Assistent, Möckern bei Leipzig.
 Ballo, M., Dr. phil., Lehrer der Chemie a. d. Ober-Realschule, Pesth.
 Barth, L. von, Dr. phil., Professor, Universität, Innsbruck.
 Bauer, A., Professor, Polytechnikum, Wien.
 Baumstark, Dr., Privat-Docent, Universität, Greifswald.
 Bayer, A., Laboratorium d. Professor Lourenço, Lissabon.
 Bayer, K. J., Chemiker, Bunsen's Laboratorium, Heidelberg.
 Becker, Th., Chemiker, Letschin.
 Behrend, Fr., Neu-Schottland, Horst bei Steele.
 Bender, R., Dr. phil., Apotheker, Coblenz.
 Berend, M., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Schönefeld bei Leipzig.
 Birner, H., Dr. phil., Director, Regenwalde (Pommern).
 Blas, Ch., Professor, Löwen (Belgien).
 Blomstrand, C. W., Professor, Lund (Schweden).
 Bodenbender, H., Dr. phil., Mescherin bei Tantow.
 Boeckmann, A., Dr. phil., Basel.
 Borgmann, E., Dr. phil., Wiesbaden.
 Brown, A. Crum-, Professor, Universität, Edinburgh.
 Brüning, Dr. phil., Fabrikbesitzer, Höchst bei Frankfurt a. M.
 Buchanan, J., Chemiker, 10 Murray Place, Edinburgh.
 Buchner, L. A., Dr. med., Prof., Universität, München.
 Buff, H. L., Dr. phil., Professor, Polytechnicum, Prag.
 Buff, H., Dr. phil., Crefeld (adr. H. Tillmanns).
 Bulk, C., Dr. phil., Lehrer, Realschule, Barmen.
 Burr, E. C., San Francisco (Californien).
 Carius, L., Professor, Universität, Marburg.
 Carstanjen, Dr. phil., Leipzig, Salomonstr. 17.

- Caventou, E., 51 b rue St. Anne, Paris.
 Cech, K. O., Dr. phil., Redacteur, Prag, Colloredo-Palais.
 Chandler, C. T., Dr. phil., Professor, New-York, Columbia College.
 Christomanos, A., Professor, Athen.
 Claus, A., Professor, Universität, Freiburg.
 Clermont, Ph. de, Chemiker, 14 rue de l'Université, Paris.
 Cohen, J., Dr. phil., Fabrik-Director, Amsterdam.
 Cossa, Alph., Dr. phil., Professor, Udine (Venedig).
 Cunze, D., Dr. phil., Director, Waghäusel (Baden).
 Curti, M. A., Fabrikbesitzer, W. Neustadt, Wien.
 Czermak, F., Docent, Brünn (Mähren).
 Czudnowitz, Cas., Dr. phil., Insterburg.
 Czumpelik, E., Dr. phil., Univ.-Laboratorium, Bonn.
 Dale, J. G., Manufacturing chemist, Warrington.
 Darmstädter, L., 44 rue Condorcet, Paris.
 Daube, W., Stud. phil., Freiburg i. Br., 156 Kaiserstr.
 Debus, H., Professor, Clifton bei Bristol.
 Dehn, Fr., Dr. phil., Kainhain bei Darmstadt.
 Deichsel, Th., Dr. phil., Betriebs-Ingenieur, Horst bei Steele.
 Delbrück, Dr. phil., Fabrik-Director, Züllchow bei Stettin.
 Diehl, C., Dr. phil., Offenbach, adr. K. Oehler.
 Dittmar, W., Univ.-Laboratorium, Bonn.
 Drevermann, A., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Hoerde (Westphalen).
 Dunklenberg, R., Elberfeld, adr. J. C. Dunklenberg.
 Dürre, M., Fabrikbesitzer, Magdeburg.
 Eghis, A., Odessa.
 Eller, A., Mannheim, adr. Carl Zieger.
 Engler, C., Dr. phil., Privat-Docent, Universität, Halle a. S.
 Erdmann, J., Dr. phil., Hannover.
 Erlenmeyer, E., Dr. phil., Professor, Polytechnicum, München.
 Fabian, C., Dr. phil., Fabrik-Director, Duisburg.
 Fehling, H. von, Geh. Rath, Stuttgart.
 Filipuzzi, F., Professor, Universität, Padua.
 Fischer, E., Dr. phil., Prorector, Guben.
 Fischer, Dr. phil., Göttingen.
 Fleischer, M., Dr. phil., Landwirthsch. Vers.-Station, Hohenheim.
 Franck, A., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Stassfurt.
 Fresenius, R., Professor, Wiesbaden.
 Fresenius, H., Stud. chem., Leipzig.
 Friedel, Ch., Conservateur à l'école des mines, Paris.
 Friedländer, S., Dr. phil., Proskau.
 Fritzsche, von, Exc., Geheimrath, St. Petersburg.
 Fuchs, C. W. C., Professor, Universität, Heidelberg.
 Fumouze, V., Dr. med., Paris, Faubourg St. Denis 78.
 Gabba, E., 15 via fiori oscuri, Mailand.

Gans, L., Dr. phil., Frankfurt a. M.
Gauhe, Dr. ph., Halburn near Gateshead on Tyne, adr. C.H. Tennant & Cie.
Gautier, A., Chemiker, Paris.
Geromont, Fr., Assistent am Polytechnicum, München.
Gerstl, Assistent, University-College, Gower Street, London W. C.
Gessert, J., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Elberfeld,
Geyger, A., Dr. phil., Fabrik-Director, St. André bei Lille.
Girard, Ch., 2 Rue monge, Paris.
Glaser, C., Dr. phil., Anilinfabrik, Mannheim.
Goll, O., Dr. phil., Marienberg bei Bensheim.
Graebe, C., Dr. phil., Privat-Docent, Rossstr. 1, Leipzig.
Greiff, Dr. phil., Cöln a. R.
Griess, P., F. R. S., Burton on Trent.
Grüneberg, H., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Kalk bei Cöln.
Haarhaus, A., Dr. phil., Barmen, adr. G. B. Rossbach.
Haase, A., Dr. phil., Möckern bei Leipzig.
Hammacher, R., Dr. phil., Lille.
Hasenclever, F. W., Dr. phil., General-Director, Aachen.
Hasenclever, R., Betriebs-Director d. Rhenania, Stollberg b. Aachen.
Haussknecht, O., Lehrer a. d. Prov.-Gewerbeschule, Gleiwitz.
Heiden, E., Dr. phil., Director d. chem. Vers.-Station, Pommeritz.
Heinrich, R., Chemiker, agricult. chem. Vers.-Station, Zwätzen b. Jena.
Hell, C., Stud. chem. am Polytechnicum, München.
Hellmann, A. Ph., Redact. d. „pharmac. Post“, Wien, Färbergasse 3.
Hellriegel, Professor, Dahme.
Henneberg, W., Dr. phil., Professor, Weende bei Göttingen.
Henry, L., Professor, Löwen (Belgien).
Hermann, H., Dr. phil., Schönebeck bei Magdeburg.
Hermann, O., Fabrikbesitzer, Schönebeck bei Magdeburg.
Herrmann, B. G., Swansea.
Heuer, H., Fabrikbesitzer, Cotta bei Dresden.
Hesse, Dr. phil., Fabrik-Director, Feuerbach bei Stuttgart.
Higgin, J., Fabrikbesitzer, Manchester, Gaythorn, little Peter street.
Hilkenkamp, Dr. phil., Fabrikbesitzer, Osnabrück.
Hittorf, W., Professor, Münster.
Hlasiwetz, H., Professor, Polytechnicum, Wien.
Hoepfner, Th., Fabrikbesitzer, Breslau, Firma Diedrich & Co.
Hoeufft, J. A., Amsterdam.
Hoffmann, A., Dr. phil., Nonnerthal bei Bonn.
Hoffmann, R., Dr. phil., Fabrik-Director, Marienberg bei Bensheim.
Hofmann, P. W., Fabrik-Director, Dieuze.
Holdmeyer, A., Dr. phil., Universitäts-Laboratorium, Bonn.
Honigmann, H., Chemiker, Aachen, Heinrichs-Allee 60.
Hoppe-Seyler, Professor, Tübingen.
Horstmann, Dr. phil., Privat-Docent, Heidelberg.

- Hübner, B., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Remsdorf bei Zeitz.
 Hüfner, G., Dr. med., Heidelberg, westl. Hauptstr. 31.
 Huppert, H., Dr. phil., Leipzig.
 Husemann, A., Dr. phil., Professor a. d. Cantonschule Chur.
 Jablonski, Dr. phil., Rittergutsbesitzer, Muschten bei Schwiebus.
 Janke, L., Dr. phil., Chemiker am Polytechnicum, München.
 Jarmay, J., Stud. chem., Wien.
 Jörgensen, S. M., Dr. phil., Polytechnicum, Kopenhagen.
 Juncker, Director, Saarau (Schlesien).
 Kaestner, O., Chemiker, Stassfurt.
 Kalle, W., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Bieberich bei Wiesbaden.
 Kayser, C. G., Professor, Universität, München.
 Kekulé, A., Professor, Universität, Bonn.
 Kellner, W., Dr. phil., Royal Arsenal, Woolwich (England).
 Kempf, Th., Pelplin bei Dirschau.
 Kessler, Dr. phil., Iserlohn.
 Kloss, E., Dr. phil., Bernburg, Auguststr. 15.
 Knapp, K., Academ. Laboratorium, München.
 Knapp, Fr., Professor, Braunschweig.
 Knobloch, W., Fabrik-Director, Warschau.
 Koechlin, H., Mulhouse (Elsass).
 Koninck, L. de, Professor, Universität, Lüttich.
 Kónya, S., Dr. phil., Jassy, (Moldau).
 Kraut, K., Dr. phil., Professor, Polytechnicum, Hannover.
 Kremer, A., Dr. phil., Lehrer a. d. Gewerbeschule, Stettin.
 Kubel, W., Dr. phil., Braunschweig.
 Kühn, G., Dr. phil., Dirigent d. Vers.-Station, Möckern bei Leipzig.
 Kühne, W., Professor, physiol. Laboratorium, Amsterdam.
 Kührtze, Dr. phil., Apotheker, Crefeld.
 Küpke, O., Chemiker, Loos bei Lille.
 Kulmiz, P. von, Dr. phil., Fabrik-Director, Saarau (Schlesien).
 Ladenburg, Dr. phil., Privat-Docent, 61 Bergheimerstr., Heidelberg.
 Landauer, J., Manchester, Box street 44.
 Landolt, H., Professor, Universität, Bonn.
 Lauth, Ch., Chemiker, 31 rue Fleurus, Paris.
 Leeds, A. R., Philadelphia.
 Lehmann, Apotheker, Rendsburg.
 Lehmann, J., Dr. phil., Vorst. d. agricult.-chem. Vers.-Station, München.
 Leonhardt, A., Bieberich (Wiesbaden), adr. Kalle & Co.
 Lerch, Professor, Prag.
 Lieben, A., Professor, Turin.
 Lieber, C., Charlottenburg.
 Limpricht, H., Dr. phil., Professor, Universität, Greifswald.
 Lippmann, E., Dr. phil., Privat-Docent, Laborat. d. Prof. Bauer, Wien.
 Lossen, W., Dr. phil., Privat-Docent, Heidelberg.

Louguinine, St. Petersburg.
 Lucius, E., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Höchst bei Frankfurt a. M.
 Lucke, Chemiker, Ehrenfeld bei Cöln a. R.
 Ludwig, E., Dr. phil., Professor a. d. Handels-Academie, Wien.
 Lüders, J., Chemiker, Hoerde (Westphalen).
 Marek, W., von der, Dr. phil., Hamm.
 Marquart, L. C., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Bonnerthal bei Bonn.
 Marsson, Th., Dr. phil., Greifswald.
 Mehlisch, C., Chemiker, Löbau (Sachsen).
 Merz, V., Dr. phil., Privat-Dozent, Universität, Zürich.
 Meusel, E., Dr. phil., Breslau, Sandkirche 2.
 Meyer, R., Dr. phil., Mulhouse (Haut Rhin) France.
 Millauer, G., Münzmeister, München.
 Mitscherlich, A., Professor, Forstakademie, Münden.
 Mohs, R., Dr. phil., Leopoldsau bei Stassfurt.
 Moldenhauer, W., Dr. phil., Cassel, adr. F. H. Thorbecke.
 Moldenhauer, Apotheker, Darmstadt. *
 Moldenhauer, E., Dr. phil., Sachsenhausen bei Frankfurt a. M.
 Müller, H., Dr. phil., F. R. S., 110 Bunhill Row, London.
 Mylius, A., Basel, Ad. J. R. Geigy.
 Nagel, R., Dr. phil., Elbing.
 Naquet, A., Professor, Paris, maison de santé, Faubourg St. Denis.
 Naumann, A., Dr. phil., Professor, Universität, Giessen.
 Naunyn, B., Dr. med., Professor, Dorpat.
 Odling, W., Professor, F. R. S. Royal Institution, London.
 Olshausen, O., Dr. phil., Fabrik-Director, Offenbach.
 Otto, R., Dr. phil., Privat-Dozent, Universität, Greifswald.
 Otto, W., Stud., Connewitz bei Leipzig.
 Overbeck, O., Dr. phil., Dortmund.
 Pauli, Th., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Ziegelhausen bei Heidelberg.
 Perkin, W. H., Fabrikbesitzer, Harrow (England).
 Peters, Th., Fabrikbesitzer, Chemnitz.
 Pfankuch, F., Dr. phil., Assistent, Leipzig, Kolbe's Laboratorium.
 Pfeifer, E., Stud. chem., Cöln.
 Pflughaupt, A., Dr. phil., Höchst bei Frankfurt a. M.
 Picard, J., Professor, Basel.
 Pieper, O., Dr. phil., Magdeburg.
 Poleck, Professor, Breslau.
 Preyer, W., Dr. med., Professor, Universität, Jena.
 Purgold, Th. von, Dr. phil., St. Petersburg, Furstatskaja 52.
 Rasemack, P., Assistent, Forst-Akademie, Neustadt-Eberswalde.
 Rathke, B., Dr. phil., Privat-Dozent, Universität, Halle a. S.
 Reimer, Dr. phil., Assistent, Braunschweig.
 Remelé, A., Dr. phil., Professor, Neustadt-Eberswalde.
 Richter, V. von, Dozent d. technol. Instituts, St. Petersburg.

Riemerschmid, H., Professor in München.
 Riese, F., Dr. phil., Höchst bei Frankfurt a. M.
 Rieth, R., Dr. phil., Privat-Docent, Universität, Bonn.
 Rittershausen, Dr. phil., Apotheker, Herborn (Nassau).
 Rochleder, Fr., Dr. phil., Professor, Universität, Prag.
 Roeber, B., Civil-Ingenieur, Braunschweig.
 Rose, A., Dr. phil., Fabrik-Director, Schöningen bei Braunschweig.
 Rosenthal, G., Dr. phil., Mannheim.
 Rump, Ch., Chemiker, Hannover.
 Rumpf, G., Dr. phil., Wiesbaden.
 Schad, L., Dr. phil., Chemiker, Warrington (England).
 Schaffner, M., Fabrik-Director, Aussig (Böhmen).
 Scheffer, G., Dr. phil., Ultramarinfabrik, Pfungstadt b. Darmstadt.
 Schiel, J., Dr. phil., Baden-Baden.
 Schilling, N. H., Dr. phil., Director d. Gasanstalt, München.
 Schlieper, A., Fabrikbesitzer, Elberfeld.
 Schlieper jun., G., Fabrikbesitzer, Elberfeld.
 Schmidt, A., Dr. phil., Professor, Universität, Dorpat.
 Schmidt, C., Dr. med., Professor, Universität, Dorpat.
 Schmidt, O., Dr. phil., Apotheker, Forchheim.
 Schmitt, R., Dr. phil., Professor, Polytechnikum, Cassel.
 Schöller jun., F., Fabrikbesitzer, Elberfeld.
 Schorlemmer, C., Owen's College., Manchester.
 Schorm, J., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Wien.
 Schrader, C., Dr. phil., Schönefeld bei Leipzig.
 Schröder, H., Dr. phil., Lehrer an der Prov.-Gew.-Schule, Brieg.
 Schuchardt, Th., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Görlitz.
 Schür, O., Dr. phil., Stettin.
 Schultz, H., Dr. phil., Magdeburg.
 Schulze, Fr., Dr. phil., Professor, Universität, Rostock.
 Schwarz, E., Dr. med., Privat-Docent, Theresianum, Wien.
 Siegle, G., Fabrikbesitzer, Stuttgart.
 Siegmund, A. H., Dr. phil., Mediasch (Siebenbürgen).
 Skine, C., Chemiker, Czakowitz bei Prag.
 Suida, Neukirchen (o. E. Oesterreich).
 Socoloff, N., Professor, Odessa.
 Sommaruga, E. Frhr. von, Dr. phil., Wien.
 Sostmann, E., Chemiker, Itzehoe.
 Steffenhagen, J., Stud. chem., Heidelberg.
 Stölzel, C., Professor, Polytechnicum, München.
 Suchsland, R., Swansea.
 Süssenguth, O., Dr. phil., Breslau.
 Swarts, Th., Professor, Universität, Gent.
 Tann, J. von der, Schweinfurt a. M.
 Tauber, E., Dr. phil., Geolog. Reichs-Anstalt, Wien.

Tedesko, G., Fabrik-Director, Rohatetz (Mähren).
 Than, C. von, Dr. phil., Professor, Pesth.
 Theilkuhl, M. Dr. phil., Assistent, München.
 Thielen, A., Fabrik-Director, Hafford Works, Swansea (England).
 Tiegs, P., Apotheker, Regenwalde (Pommern).
 Tillmanns, C., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Crefeld.
 Tollens, B., Dr. phil., Coimbra.
 Treumann, J., Dr. phil., Görlitz.
 Trommsdorff, H., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Erfurt.
 Tschermak, G., Dr., Director d. KK. Hof-Mineralien-Cabinets, Wien.
 Valentin, J., Stud. chem., Wien, Wickenburger Gasse H, No. 11.
 Varrentrapp, Fr., Dr. phil., Braunschweig.
 Viefhaus, A., Techniker, Elberfeld, Ad. J. C. Dunklenberg.
 Vogel, A., Professor, München.
 Vogt, G., Assistent der école de Médecine, Paris.
 Voit, C., Dr. med., Professor, München.
 Volhard, J., Dr. phil., Professor, München.
 Wagner, E., Dr. phil., Pesth.
 Wagner, R., Stud. chem., Heidelberg.
 Weber, R., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Schönebeck bei Magdeburg.
 Weinzierl, J., Chemiker a. d. pommerschen Zuckersiederei, Stettin.
 Weith, W., Dr. phil., Privat-Docent, Universität, Zürich.
 Welkow, A., Stud. phil. (Univ.-Laboratorium), Pesth.
 Welter, J., Apotheker, Stolberg bei Aachen.
 Weiermann, A., Fabrikbesitzer, Elberfeld.
 Weyl, O., Dr. phil., Bielefeld.
 Weyl, C., Dr. phil., Cöln u. R., Ad. Hilgers.
 Wilde, de, Professor an der école militaire, Brüssel.
 Willigk, E., Professor, Universität, Prag.
 Willm, E., Dr. ès sciences, Paris.
 Winkelhofer, E., Assistent, Brünn.
 Wischin, G., Dr. phil., Bonn.
 Wislicenus, J., Dr. phil., Professor, Universität, Zürich.
 Wolff, Fr., Stud. chem., Elberfeld.
 Wolff, J., Dr. phil., Fabrikbesitzer, Elberfeld.
 Wolmann, St., Chemiker, Waghäusel (Baden).
 Wüllbern, C., Stud. chem., Heidelberg.
 Wuth, A., Dr. phil., Broad Oak Print Works, Accrington (England).
 Zaengerle, M., Professor, Realschule, München.
 Zwick, Dr. phil., Lehrer a. d. Gewerbeschule, Coblenz.

D. **Theilnehmer.**

Genz, B., Apotheker, Marienstr. 30III.

Sitzung vom 24. Januar.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Nach Genehmigung des Protokolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder

die Herren:

M. Ascher, Berlin.
E. Donath, Berlin.
Judson aus New-York, Berlin.
C. Menzies aus Edinburgh, Berlin.
Reuleaux, Geh. Reg.-Rath, Dir. der Gewerbe-Akademie,
Berlin.
C. Schädler, Berlin.
E. Schatz, Assistent, Berlin.

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

A. Arzruni, Heidelberg.
P. Alexeyeff, Professor, Kiew.
O. Bach, Heidelberg.
Ch. Burghardt, Heidelberg.
W. A. van Dorp, Heidelberg.
L. Henry Friedburg, Göttingen.
J. H. Frey, Dr. phil., Leipzig.
L. Glutz, Dr. phil., Leipzig.
O. von Gruber, Dr. phil., Pommritz (Sachsen)
W. Hoffmeister, Leipzig.
Max Kind, Leipzig.
W. Knop, Professor, Leipzig.
H. Knopf, Dr. phil., Assistent, Heidelberg.
A. Lengyel, Assistent, Heidelberg,
Max May, Leipzig.
E. von Meyer, Leipzig.
Lothar Meyer, Professor, Karlsruhe.
G. E. Moore, Heidelberg.
J. Moritz, Heidelberg.
E. Prior, Heidelberg.
W. B. Rising, Heidelberg.
G. E. Sachsse, Fabrikbes., Leipzig.
R. D. Silva, Paris.
A. Weddige, Dr. phil., Leipzig.
T. R. Wolf, Heidelberg.

Der Präsident macht die Mittheilung, dass eine Beschreibung des Hofmann-Festes, das die Gesellschaft am 8. Januar d. J. veranstaltet hat, als besondere Beilage zu den „Berichten“ erscheinen werde.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Dr. O. Liebreich: Das Chloralhydrat, ein neues Hypnoticum und Anästheticum. Berlin 1869. 2. Aufl. (Geschenk des Verf.)

Mittheilungen.

16. Benno Franz: Ueber Zirkonium,

(eingegangen am 22. Januar, dem wesentlichen Inhalt nach vorgetragen von Hrn. Dr. Schuchardt in der Sitzung vom 10. Januar d. J.)

Es sei mir zunächst gestattet, einige Worte über die Gewinnung der Zirkonerde aus dem Rohmaterial vorzuschicken.

Da bei Verarbeitung einer grössern Menge von 5 Kilo amerikanischen Zirkons der gewöhnliche Weg der Aufschliessung mit saurem Fluorkalium mir aus verschiedenen Gründen nicht thunlich erschien und da mir ebensowenig kohlen-saures Kali aus unten zu erwähnendem Grunde ein befriedigendes Resultat ergab, so wurde die Aufschliessung, abweichend von der gewöhnlichen Art und Weise, mit doppelt schwefelsaurem Kali ausgeführt. — Nach dem wiederholtesten Auslaugen der fein gepulverten Schmelze mit kochendem Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt wurde, blieb sehr reine basisch schwefelsaure Zirkonerde im Rückstande. — Es ist dies die sechstel schwefelsaure Zirkonerde Hermanns, $3\text{ZrO}_2\text{SO}_3$, die in kochendem Wasser völlig unlöslich ist.

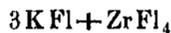
Behufs weiterer Bearbeitung wurde dieselbe in kleinen Portionen in schmelzendes Natronhydrat eingetragen, die Schmelze genügend mit kaltem Wasser ausgewaschen und die rückständige, noch mit Natron verunreinigte Zirkonerde in heisser concentrirter Schwefelsäure gelöst, verdünnt, filtrirt und mit Ammoniak gefällt.

Es ist leicht, auf diese Weise eine reine Zirkonerde zu erhalten, während mir dies beim Aufschliessen mit kohlen-saurem Kali nur dann gelungen, wenn ich die Schmelze mit wässriger Flusssäure löste und das entstandene Fluorkaliumzirkonat wiederholt umkrystallisirte.

Leider treten hierbei zwei Uebelstände zu Tage. — Einmal nämlich ist das Umkrystallisiren grösserer Mengen Fluorzirkonkaliums wegen seiner schweren Löslichkeit sehr lästig, dann aber verbietet sich wegen eines kleinen nie zu vermeidenden Ueberschusses von Flusssäure von vornherein jegliche Art von Glasgefässen.

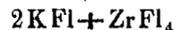
Hauptsächlich letzterer Umstand war es, der mich von der Aufschliessung mit saurem Fluorkalium abgehalten. —

Zur Gewinnung des metallischen Zirkoniums nun wurde das so erhaltene mässig getrocknete Zirkonhydrat in möglichst wenig wässriger Flusssäure gelöst und die klare Flüssigkeit in eine überschüssige concentrirte Lösung von neutralem Fluorkalium getropft. — Es fällt, falls die Lösungen nicht verdünnt waren, alles Zirkon vollständig als ein Doppelsalz, dem die Formel



entspricht.

Verfährt man umgekehrt, d. h., giesst man in eine überschüssige Fluorzirkoniumlösung Fluorkalium, so fällt ein Salz, dem die Formel:



entsprechend ist. —

Beide Doppelverbindungen sind schwer löslich und können nur aus viel heissem Wasser krystallisirt erhalten werden, die erstere in mikroskopischen wasserfreien Krystallen, die letztere in schönen Nadeln, die oft, ähnlich dem borsauren Kalke, raupenförmig gruppirt sind.

Das letztere Fluorkaliumzirkonat ist meiner Erfahrung gemäss nicht gut geeignet zur Gewinnung krystallisirten Zirkoniums, vielleicht, weil bei dem bedeutend höheren Zirkonerdegehalt des Salzes die Reaction zu rasch erfolgt, vielleicht, weil ich bei den zwei Versuchen, die in dieser Richtung angestellt wurden, zu wenig Aluminium verwendete, obgleich ich bei der zweiten Reduction anderthalb mal mehr Aluminium als bei der ersten zugegeben hatte.

Augenblicklich bin ich leider nicht in der Lage, wiederholte Versuche anzustellen, denn einmal mangelt es mir an Zeit, dann aber kommt die Kostspieligkeit des zugehörigen Materials in Betracht.

Mit immer gutem Erfolge habe ich mich dagegen des ersteren Doppelfluorürs bedient, das sich auch deswegen schon empfiehlt, weil man in ihm die ganze angewendete Menge Zirkonerde leicht zur Reduction gelangen lassen kann und weil man nicht erst wieder, wie bei dem letzteren Salze, die in der Mutterlauge befindliche Zirkonerde auszufällen hat.

Ich menge das gut getrocknete erstere Fluorkaliumzirkonat mit etwa dem zweifachen Gewichte klein geschnittenen Aluminiums auf innigste und setze dasselbe etwa vier Stunden lang in einem Tiegel aus Gasretortenkohle einer Temperatur aus, die mindestens Kupferschmelzhitze erreicht.

Man erhält nach dem Erkalten und Zerschlagen des Tiegels einen Regulus von Aluminium, welcher von parallel zu einander geordneten grossen Blättchen metallischen Zirkoniums durchsetzt ist. — Die Blätter sind oft sehr gross, aber ungemein dünn, stark glänzend

und ausserordentlich spröde, so dass man bei dem nun folgenden Auslösen des Aluminiums mit mässig verdünnter Salzsäure ziemlich vorsichtig verfahren muss.

Die mit dem Metall angestellten Analysen ergaben im Mittel

98,34% Zr
1,03% Al
0,17% Si
99,54

Einen Anhalt für die Reinheit des Präparates bot mir von vornherein schon der Umstand, dass in der Schlacke keine Zirkonerde nachgewiesen werden konnte, während die Ausbeute aus 200 Grm. angewendeten Fluorzirkonkaliums, denen 68,1 Grm. Metall entsprechen, 67,5 Grm. betrug.

Ganz unumgänglich nöthig ist es übrigens, die Temperatur bei der Reduction möglichst hoch zu halten, weil im andern Falle bei sinkender Hitze der Aluminiumgehalt ganz unverhältnissmässig steigt.

Andere Reductionsmethoden, die versucht wurden, bleiben hier unerwähnt, da sie immer nur zu amorphem Zirkonium geführt.

17. Fr. Rüdorff: Vorlesungsversuch.

(Vorgetragen und vorgezeigt vom Verfasser.)

Um den Effect zu zeigen, welcher durch Ausdehnung des gefrierenden Wassers herbeigeführt wird, stelle ich folgenden Versuch an: gusseiserne Hohlcylinder von 160 Mm. Länge und 50 Mm. äusserem Durchmesser bei 15 Mm. Wandstärke werden mit ausgekochtem Wasser gefüllt, mit einer Schraube verschlossen und in eine Kältemischung von 3 Thl. Schnee mit 1 Thl. Kochsalz gelegt. Nach etwa 40 Min. zerspringt der Cylinder in mehrere Stücke unter lebhaftem Knall.

Bedingung zum Gelingen dieses Versuches ist, dass die Schraube sehr gut eingeschnitten ist und die Cylinder mit dem Wasser vor dem Zuschrauben durch Einlegen in Eis auf etwa 0° abgekühlt werden. Das die Kältemischung enthaltende Gefäss (Holzeimer) wird mit einem Handtuch bedeckt, um ein Umherspritzen der Flüssigkeit zu verhindern.

18. F. Holbein: Ueber Conservirung von Thieren in Kreosotwasser.

(Vorgetragen von Hrn. A. Baeyer.)

Es ist schon lange bekannt, dass man das Kreosot zum Conserviren von thierischen Präparaten und von ganzen Thieren benutzen kann, indessen dürften folgende Erfahrungen doch für Zoologen von Interesse sein.

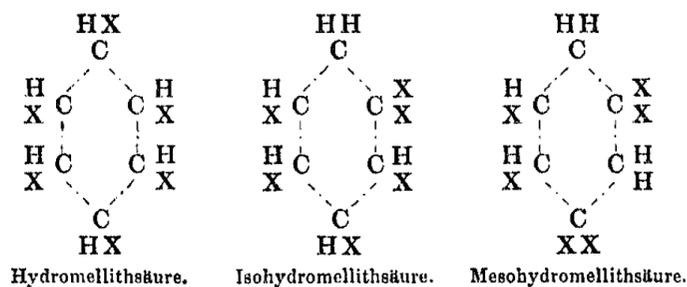
Um ganze Thiere zu conserviren legt man dieselben in Kreosotwasser, welches durch Schütteln von Steinkohlenkreosot mit gewöhnlichem Wasser dargestellt wird. Je nach der Grösse des Thieres lässt man die Einwirkung eine bis mehrere Wochen dauern, bei grossen Thieren öffnet man die Haut durch einen Schnitt, bei kleineren, besonders bei Vögeln, Reptilien und Fischen ist dies nicht nöthig. Man trocknet sie dann an der Luft und giebt ihnen dabei die Stellung, welche sie einnehmen sollen. Da die Körper auch nach dem Trocknen elastisch bleiben, kann man sie ohne besondere Vorsicht verpacken. Vorzüglich eignet sich dies Verfahren für Vögel, Reptilien und Fische. Das Gefieder der Vögel behält seine Farbe, die Fische behalten Form und Farbe, weiche Thiere, wie Muscheln, schrumpfen dagegen ganz zusammen. Die angegebene Methode ist daher besonders für Reisende, welche Fische sammeln, empfehlenswerth. Man kann sich das Kreosotwasser an Ort und Stelle bereiten, legt die Fische in ein damit angefülltes Fass, trocknet sie dann und verpackt sie wie Mineralien.

19. Adolf Baeyer: Ueber Mesohydromellithsäure und Tetrahydrophthalsäure.

(Vorgetragen vom Verf.)

Die Hydromellithsäure verwandelt sich bekanntlich beim Erhitzen mit Salzsäure in die isomere Isohydromellithsäure, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure geht sie dagegen unter gewissen Bedingungen in einen isomeren Körper über, den ich wegen einiger Aehnlichkeit mit der Mesaconsäure Mesohydromellithsäure nennen will. Diese Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, und krystallisiert aus einer heissen Lösung in voluminösen Nadeln aus. Sie ist sechsbasisch wie die beiden isomeren Säuren, unterscheidet sich aber von ihnen ganz wesentlich durch das Verhalten in der Hitze. Bei 130° verliert sie zwei Wasser und giebt das Anhydrid $C_{12}H_8O_{10}$, bei 210° schmilzt sie unter Wasserverlust und Gasentwicklung und es destillirt ohne tiefere Zersetzung eine farblose Flüssigkeit über, die firnissartig erstarrt und wahrscheinlich das Anhydrid einer flüchtigen Hydrosäure ist. Die Hydromellithsäure verkohlt dagegen beim Erhitzen.

Am leichtesten lässt sich das Verhalten der Mesohydromellithsäure erklären, wenn man, wie ich es bei der Isohydromellithsäure gethan habe, annimmt, dass eine Wanderung der Carboxyle stattgefunden hat, so dass in der neuen Säure zwei Carboxyle mit einem Kohlenstoffatom verbunden sind. Folgende Formeln, in denen X Carboxyl bedeutet, werden diese Ansicht verdeutlichen:



Beim Erhitzen der Hydroxymellithsäure entwickelt sich viel Kohlensäure und es destillirt ein beim Erkalten in grossen farblosen Blättern krystallisirendes Oel über. Dieser Körper besitzt die Zusammensetzung $C_8H_8O_3$, und ist das Anhydrid einer Säure $C_8H_{10}O_4$, in welche er beim Erhitzen mit Wasser übergeht. Die Säure $C_8H_{10}O_4$ enthält vier Wasserstoffatome mehr als die Phtalsäure und soll wegen ihrer leichten Anhydridbildung vorläufig den Namen Tetrahydrophthalsäure erhalten. Die Säure schmilzt bei etwa 95° und geht schon bei dieser niedrigen Temperatur in das Anhydrid über, welches ungefähr bei 60° schmilzt und bei stärkerem Erhitzen unverändert überdestillirt. Die Tetrahydrophthalsäure ist die erste unzersetzt flüchtige Hydrobenzopolycarbonsäure, und unterscheidet sich wesentlich von der Hydrophthalsäure, da diese sich beim Erhitzen mit grosser Leichtigkeit zersetzt. Sie ist dagegen der Benzoleinsäure sehr ähnlich und erinnert auch im Geruch an diese.

In Bezug auf ihre Constitution kann man zwei Annahmen machen, und sie entweder von einer der drei bekannten aromatischen zwei-basischen Säuren durch Hydrirung ableiten (wobei wegen der Möglichkeit, die vier Wasserstoffatome an verschiedene Kohlenstoffatome anzulagern, sieben Fälle zu unterscheiden sind), oder ihr eine ähnliche Formel wie der Mesohydromellithsäure zu ertheilen, in welcher beide Carboxyle an einen Kohlenstoff gebunden sind.

Ich hoffe in kurzer Zeit die experimentellen Beweise für die Constitution der Mesohydromellithsäure und der Tetrahydrophthalsäure beibringen zu können, und halte daher ein weiteres Eingehen in die Speculation auf diesem Gebiet für verfrüht. Andererseits veranlasst mich aber der Umstand, dass der Uebergang der Hydromellithsäure in ein Isomeres unter dem Einflusse eines wasserentziehenden Mittels vor sich geht, in der folgenden Abhandlung die Veränderungen zu besprechen, welche in organischen Körpern durch Wasserentziehung hervorgebracht werden.

20. **Adolf Baeyer: Ueber die Wasserentziehung und ihre Bedeutung für das Pflanzenleben und die Gährung.**

(Vorgetragen vom Verf.)

Die Abspaltung von Wasser spielt bei den Umsetzungen derjenigen Körper, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sind, eine ebenso wichtige Rolle, wie die Oxydation und die Reduction. Trotzdem hat man diesen Gegenstand bisher nicht in der nöthigen Allgemeinheit behandelt, und ich will daher versuchen, ein Bild von den wichtigsten Reactionen zu geben, welche auf Wasseraustritt beruhen, zumal da sich einige neue Bemerkungen an das Alte anknüpfen lassen.

Zuvörderst lassen sich alle sauerstoffhaltigen Verbindungen von Hydroxylsubstitutionsprodukten ableiten. Sieht man nämlich von den Superoxyden und Chinonen ab, so kann der Sauerstoff in C, H, O Verbindungen nur in drei Formen vorkommen, als C-OH, als C-O-C und als C=O. Die Verbindung C-O-C entspricht den Aethern und Anhydriden und lässt sich in der Regel auch experimentell durch Wasseraufnahme in 2(C-OH) verwandeln. Die Gruppe C=O kommt in den Aldehyden, Acetonen und Säuren vor und lässt sich in der Regel nicht in die Gruppe C(OH)₂ überführen, weil diese Gruppe in den meisten Fällen von selbst in C=O übergeht. Bei der Glyoxylsäure, der Mesoxalsäure und dem Chloralhydrat kennt man beide Formen und kann sie leicht in einander überführen; bei den gewöhnlichen Aldehyden, Acetonen und Säuren sind dagegen nur die Aether bekannt, z. B. der dreibasische Ameisensäureäther.

Welche Umstände die Beständigkeit der Gruppe C(OH)₂ bedingen, ist noch nicht festzustellen, indessen scheint die Gegenwart negativer Elemente, wie O und Cl, dafür günstig zu sein. So ist z. B. der Aether der Mesoxalsäure nach Deichsel's in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchung

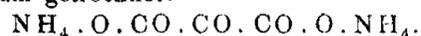


zusammengesetzt und kann nicht ohne weitere Zersetzung entwässert werden. Ebenso verbindet sich das Chloral leicht mit Wasser, während der Aldehyd dies nicht thut:



Dem Chloralhydrat entspricht die Schwefelverbindung, welche man durch Einwirkung von H₂S auf Aldehyd bekommt CH₃ · CH(SH)₂ und die bei Berührung mit Salzsäure in Sulfaldehyd CH₃ · CHS übergeht. Ammoniak hebt dagegen die Beständigkeit der Gruppe C(OH)₂ auf, glyoxalsaures und mesoxalsaures Ammoniak und das Ureid der

Mesoxalsäure, das Alloxan, enthalten nur CO. Mesoxalsaures Ammoniak im Vacuum getrocknet:



Ich habe diese Bemerkung, welche für die systematische Behandlung der O-Verbindungen von grosser Bedeutung ist, seit vielen Jahren in meinen Vorlesungen mit Erfolg angewendet und auch in mehreren Publikationen angedeutet. Auch Debus und in letzter Zeit andre Chemiker haben sich ihrer bedient.

Das Problem der Wasserentziehung enthält zwei Aufgaben, nämlich die Bestimmung des Ortes, an dem sich die Elemente des austretenden Wassers befinden und zweitens, die Ermittlung von dem Schicksal der Affinitäten, welche durch die Abspaltung frei werden. Wenn man die eine einschränkende Bedingung annimmt, dass ein O-Atom das H-Atom, mit welchem es schon verbunden ist, bei der Wasserbildung nicht verlässt, dann sind für die Hydroxylsubstitutionsprodukte nur zwei Möglichkeiten für die Wasserbildung vorhanden: ein OH verbindet sich mit einem H, das an einem O sitzt oder mit einem H, das an einem C sitzt.

Nach dem Wasseraustritt bleiben zwei Affinitäten ungesättigt. Wenn sich diese beiden unter einander sättigen, ein Vorgang, der in den meisten Fällen stattfindet und den wir als den normalen betrachten wollen, so bleibt in dem ersten Falle von den zwei OH ein O zurück, welches entweder die Brücke zwischen zwei C-Atomen bildet oder ganz mit einem C verbunden ist. Diese Reaction nennt man Anhydridbildung und ihr Erfolg ist entweder die Gruppe C---O---C oder C=O. In dem zweiten Falle werden durch die Vereinigung von OH mit einem H, das an einem C sitzt, zwei C-Affinitäten frei, wodurch die betreffenden C-Atome mit einander einwerthig verbunden werden, wenn sie noch nicht verbunden waren, und zweiwerthig, wenn sie schon mit einer Affinität an einander hingen. Dies wollen wir Condensation nennen.

Die normale Condensation ist übrigens keine nothwendige Folge des Wasseraustritts in der Form OH und H an C, die C-Affinitäten können auch ungesättigt bleiben oder sich in anderer Reihenfolge mit einander verbinden als dem Austritte von OH und H entspricht. Die der letzteren Regel entsprechenden Reactionen scheinen selten zu sein und es ist bis jetzt, wie ich glaube, keine derartige mit Bestimmtheit festgestellt. Dasselbe gilt von dem Wasseraustritt in der Form OH mit H an C. Endlich kann sich auch, wie im dritten Abschnitt gezeigt werden wird, zu den freien Affinitäten wieder Wasser oder eine davon abgeleitete Gruppe hinzu addiren.

Die Anhydridbildungen und Condensationen kann man nun nach der Stellung der wasserbildenden Elemente in innere und äussere einteilen: in solche, wo der Vorgang im Innern eines Molecüles, und

in solche, bei denen er zwischen zwei verschiedenen Molekülen von statten geht. Die inneren zerfallen in drei Gruppen, jenachdem der Vorgang an demselben Kohlenstoffatom, an zwei benachbarten oder an entfernten C-Atomen stattfindet.

I. Anhydridbildung.

a) Einfache:

1) Innere Anhydridbildung an demselben C-Atom. Bildung der Aldehyde, Acetone und Säuren aus den normalen Hydraten, z. B. $\text{CH}(\text{OH})_3 = \text{CHO} \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ Ameisensäure;

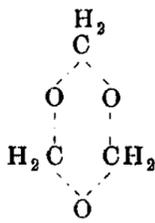
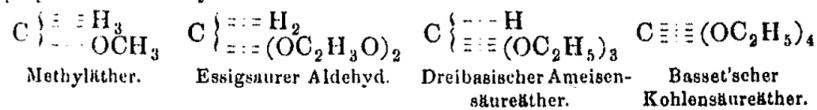
2) benachbart: Aethylenoxyd aus Glycol:
 $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH}) = \text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_2$; Epichlorhydrin.

3) nicht benachbart: Anhydride zweibasischer Säuren, Cumarin $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$;

4) äussere Anhydridbildung: Aetherarten, Anhydride der Säuren u. s. w.

b) Mehrfache:

Derselbe Vorgang kann an einem C-Atom 1 bis 4mal vor sich gehen, z. B. der Basset'sche Kohlensäureäther, der dreibasische Ameisensäureäther, der essigsäure Aldehyd. Hierhin gehören wohl auch die polymeren Aldehyde:



Dioxymethylen.

Bemerkenswerth ist, dass die Formel des Dioxymethylens, welches nach Hofmann's Untersuchungen der verdreifachte Aldehyd der Ameisensäure ist, aus sechs Stücken besteht.

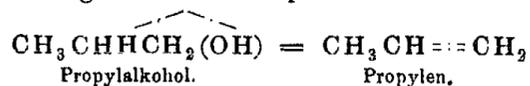
II. Condensation.

a) Einfache:

1) Innere an demselben C-Atom: Die dieser Reaction entsprechende Wasserabspaltung findet bei der Bildung des Kohlenoxyds aus Ameisensäure statt. Es tritt aber be-

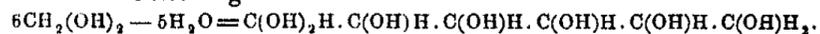
kanntlich keine Condensation ein, sondern die C-Affinitäten bleiben ungesättigt. Ob diese Reaction bei einer andern Verbindung stattfindet, ist noch nicht nachgewiesen, sie gehört übrigens eigentlich nicht in dies Capitel, weil auf den Wasseraustritt keine Bindung der frei werdenden Affinitäten erfolgt, wenn man nicht, was eigentlich consequent ist, annimmt, dass ungesättigte Affinitäten eines und desselben Atomes sich unter einander sättigen können;

- 2) innere Condensation an benachbarten C-Atomen: Ein solcher Fall tritt bei der Bildung des Aethylens und seiner Homologen aus den entsprechenden Alkoholen ein:



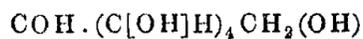
Der Erfolg ist der, dass die vorher einfach gebundenen C-Atome nachher doppelt gebunden sind;

- 3) zwischen nicht benachbarten C-Atomen unbekannt.
4) äussere Condensation: Diese Reaction, welche darin besteht, dass ein OH des einen Molecüls mit einem H eines andern Wasser bildet und beide sich dann mit den freien Affinitäten verbinden, findet bei der Bildung der Sulfosäuren statt. Wirkt z. B. Schwefelsäure auf Benzol, so bildet das OH der SO_4H_2 mit dem H des C_6H_6 Wasser: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{SO}_2(\text{OH})_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OH}$. Bei bloß kohlenstoffhaltigen Verbindungen scheint diese Reaction selten zu sein, wenn man, wie in dieser Abhandlung geschieht, die Vorgänge betrachtet, die ohne Einwirkung anderer Agentien bloß durch Wasserentziehung zu Stande kommen. Ein Vorgang von grosser Wichtigkeit gehört aber jedenfalls hierhin, nämlich die Bildung von Methylenitan aus dem Aldehyd der Ameisensäure. Nach Butlerow entsteht ein zuckerartiger Körper, wenn man die wässrige Lösung des Formaldehyds mit Alkalien versetzt. Der Formaldehyd hat nach Hofmann's Untersuchungen in Gasform die Zusammensetzung COH_2 , aber nichts hindert, ihn in wässriger Lösung als $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ anzusehen. Wenn man nun annimmt, dass je ein OH eines Molecüls mit je einem H eines andern Wasser bildet, und dass die dadurch frei gewordenen C-Affinitäten sich mit einander verbinden, so bekommt man bei 6 Molecülen folgende Gleichung:

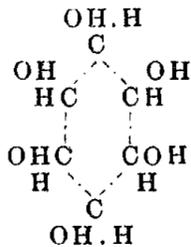


Nimmt man dann noch ein Wasser fort, indem man aus der Gruppe $\text{C}(\text{OH})_2$ am linken Ende eins austreten lässt

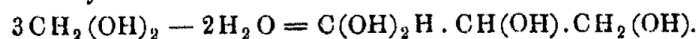
oder durch Condensation der beiden Endglieder einen Ring bildet, so bekommt man entweder:



oder

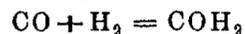


Carius' Phenose. Geschieht die Condensation nur unter 3 Moleculen, so bildet sich der Propylphycit, der Aldehyd der Glycerinsäure



Die Zusammensetzung des Traubenzuckers muss nach allen vorliegenden Erfahrungen entweder mit einer der beiden vorigen Formeln übereinstimmen oder wenigstens ihnen sehr nahe verwandt sein, und daher liegt die Vermuthung nahe, dass die Bildung des Zuckers im Pflanzkörper mit der besprochenen Reaction im Zusammenhange steht. Die gewöhnliche Annahme über die Bildung des Zuckers und der verwandten Körper in der Pflanze ist die, dass die Kohlensäure in den grünen Theilen unter Einwirkung des Lichtes reducirt und durch eine allmähliche Synthese in Zucker übergeführt wird. Die Zwischenglieder hat man in den organischen Säuren gesucht, der Ameisen-Oxal-Wein-Säure u. s. w., die man allerdings als Reductionsprodukte der Kohlensäure auffassen kann. Nach dieser Ansicht müsste also in den Momenten, wo die Pflanze am stärksten reducirt, d. h. bei der Einwirkung der Sonnenstrahlen auf grüne Blatttheile eine starke Anhäufung von Säuren stattfinden, die dann allmählig erst dem Zucker Platz machen könnten. Meines Wissens ist dies nicht beobachtet worden, und wenn man bedenkt, dass in der Pflanze unter allen Umständen Zucker und die Anhydride desselben entstehen, dass das Vorkommen der Säuren aber je nach den Arten der Pflanzen, ihren besonderen Theilen und nach ihrem Alter ein verschiedenes ist, so gewinnt die schon öfters ausgesprochene Ansicht an Wahrscheinlichkeit, dass der Zucker sich direct aus der Kohlensäure bildet. Die Entdeckung von Butlerow giebt hierzu den

Schlüssel, und es ist eigentlich zu verwundern, dass sie bisher von den Pflanzenphysiologen noch so wenig ausgebeutet ist. Man hat vielfach auf die Aehnlichkeit hingewiesen, welche zwischen dem Blutfarbstoff und dem Chlorophyll der Pflanzen existirt. Danach muss es auch als wahrscheinlich erscheinen, dass das Chlorophyll ebenso wie das Hämoglobin CO bindet. Wenn nun Sonnenlicht Chlorophyll trifft, welches mit CO₂ umgeben ist, so scheint die Kohlensäure dieselbe Dissociation wie in hoher Temperatur zu erleiden, es entweicht Sauerstoff und das Kohlenoxyd bleibt mit dem Chlorophyll verbunden. Die einfachste Reduction des Kohlenoxyds ist die zum Aldehyd der Ameisensäure, es braucht nur Wasserstoff aufzunehmen:



und dieser Aldehyd kann sich unter dem Einfluss des Zelleninhalts ebenso wie durch Alkalien in Zucker verwandeln. In der That, man hätte Mühe, nach der andern Ansicht durch allmäligen Aufbau so einfach zu dem Ziele zu gelangen! Das Glycerin könnte ferner durch Condensation von drei Molekülen und Reduction des gebildeten Glycerinaldehyds entstehen.

Die Bildung des Zuckers auf einem andern, umständlicheren Wege bleibt übrigens hierdurch nicht ausgeschlossen, und es könnte sehr wohl sein, dass auch die Pflanzensäuren unter Umständen in diese Substanz übergeführt werden, die in tausend wechselnden Formen den Körper der Pflanze aufbauen hilft.

In welcher Weise der Zelleninhalt condensirend auf den Aldehyd der Ameisensäure einwirkt, lässt sich vor der Hand gewiss nicht verfolgen, indessen kann man doch annehmen, dass der gebildete Zucker zunächst mit ihm verbunden bleibt und später erst je nach den Umständen als Cellulose, Stärke, Zucker oder Glukosid abgespalten wird. Dafür spricht wenigstens die Entwicklungsgeschichte der Schleimpilze, bei denen in einem gewissen Stadium aus der Zelleninhalt ähnlichen Masse plötzlich eine grosse Menge von Cellulose abgespalten wird. In dieser Beziehung würde es sehr interessant sein, die Schleimpilze in verschiedenen Perioden ihres Lebens chemisch zu untersuchen und zu sehen, ob sie entweder freien Zucker oder freie Anhydride enthalten, oder ob man aus der Masse durch chemische Agentien in derselben Weise Zucker oder Cellulose abspalten kann, wie dies auf dem natürlichen Wege ihres Entwicklungsprocesses geschieht.

b) Mehrfache:

5) Zweierwerthige äussere Condensation.

Bei dem Wasseraustritt nach der vorigen Regel werden Kohlenstoffatome, die vorher nicht verbunden waren, mit einer Affinität an einander gekettet. Nach der zweiten Regel werden dagegen schon einmal gebundene C Atome mit 2 Valenzen gebunden. Wenn man diese beiden Reactionen zu gleicher Zeit vor sich gehen lässt, so erhält man die Condensation, welche Aldehyde und Acetone zeigen und welche darin besteht, dass der Sauerstoff der Gruppe CO mit 2H der Gruppe Methyl Wasser bildet und beide Kohlenstoffe sich mit 2 Affinitäten mit einander verbinden. Dieser Vorgang kann auch so aufgefasst werden, dass der Sauerstoff des Carbonyls sich ohne Zwischenreaction direct mit dem Wasserstoff vereinigt, man kann ihn daher mit dem Namen Carbonyl-Methyl-Condensation bezeichnen, während der einfachen Condensation der Name Hydroxyl-Wasserstoff-Condensation beigelegt werden kann.

Die hierhin gehörigen Condensationen der Aldehyde und der Acetone, die Bildung der Zimmtsäure, des Mesityloxyds und des Phorons habe ich schon ausführlich besprochen. *) Seitdem sind zwei neue Fälle hinzugekommen, die von Perkin **) beobachtete Bildung des Cumarins aus Salicylaldehyd und Essigsäureanhydrid und die Auffindung des Crotonaldehydes von Kekulé. ***) Diese Entdeckungen haben meine a. a. O. mitgetheilten Ansichten vollkommen betätigt, und ich bemerke hierbei, dass die Ansichten über die Condensation und die Formeln des Mesityloxyds und des Phorons, welche Kekulé mitgetheilt hat, vollständig mit den meinigen zusammenfallen.

Die dieser Regel entsprechenden Condensationen spielen gewiss ebenso wie die einwerthigen eine bedeutende Rolle im Pflanzenreiche, da sie so leicht schon in der Kälte von den verschiedensten Agentien eingeleitet werden. Es war auch dieser Gedanke, der mich zu dem Studium derselben veranlasst hat und der bei jedem Schritte in der Arbeit durch die verschiedensten Pflanzengerüche, nach Pfeffermünz, Camphor, Orange und Terpentinöl immer neue Nahrung fand. Leider war ich nicht so glücklich, einen Körper aufzufinden, der wirklich im Pflanzenreiche vorkommt, und ich würde mir noch jetzt Vorwürfe machen,

*) Ann. d. Ch. u. Ph. 140,306 und Suppl. 5,79.

***) Ann. d. Ch. u. Ph. 147,299.

***) Diese Berichte II., S. 365.

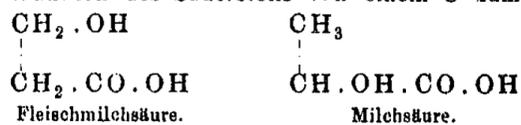
diese interessante Untersuchung, theils durch vergebliche Versuche entmuthigt, theils durch andere Arbeiten gedrängt, liegen gelassen zu haben, wenn ich nicht die freudige Gewissheit hätte, dass sie in den Händen meines berühmten Freundes die von mir unerreichte Vollendung gewinnen wird.

- 6) Zweiwerthige innere Condensation an nicht benachbarten C: Mesitylen aus Phoron.
 7) Dieselbe an benachbarten C: Hierhin würde die Bildung von Acetylen aus Glycol und Aldehyd gehören, wenn sie beobachtet werden sollte.

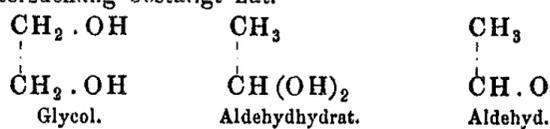
Ich halte es für überflüssig, alle andern möglichen Fälle und die Modificationen derselben zu besprechen, da sie sich alle in ähnlicher Weise wie die abgehandelten auf die beiden Grundformen Anhydridbildung und Condensation zurückführen lassen. Nur eine Gruppe von Erscheinungen soll noch hervorgehoben werden, bei der eine durch Wasseraustritt bedingte Wanderung der Sauerstoffatome stattfindet, und die ich, weil die Gährung wahrscheinlich dazu gehört, unter dem Namen Gährungserscheinungen zusammenfassen will.

III. Gährungserscheinungen.

Erhitzt man nach Strecker Fleischmilchsäure auf 130°, so geht sie in das Anhydrid der gewöhnlichen Milchsäure über. Da man durch Dosios' Arbeiten weiss, dass die Fleischmilchsäure bei der Oxydation in Malonsäure übergeht, so findet also beim Erhitzen derselben ein Wandern des Sauerstoffs von einem C zum andern statt:



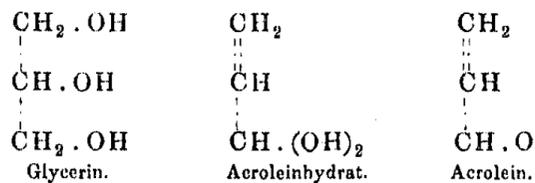
Erhitzt man nach Wurtz Glycol mit Chlorzink, so erhält man nicht, wie man erwarten sollte, Aethylenoxyd, sondern Aldehyd und die Condensationsproducte desselben, was Bauer durch eine vergleichende Untersuchung bestätigt hat.



Ebenso hat Carius gefunden, dass man Aldehyd bekommt, wenn man Aethylenbromid mit Wasser erhitzt. Man braucht hier nicht eine Umlagerung des Broms anzunehmen, sondern kann sich vorstellen, dass erst Glycol entsteht und dies nach der Wurtz'schen Reaction in Aldehyd übergeht.

Glycerin, mit saurem schwefelsaurem Kali erhitzt, giebt Acrolein. Auf der einen Seite tritt einwerthige Condensation durch Wasseraus-

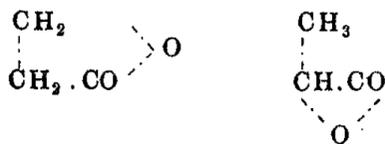
tritt ein, auf der andern dieselbe Wanderung wie beim Glycol:



Alle diese Reactionen haben das gemeinsam, dass sie bei höherer Temperatur und in Gegenwart wasserentziehender Mittel stattfinden. Bei allen ist das Resultat das nämliche, wenn man die Hydratformeln vergleicht: Die OH-Gruppen verlassen ihren Platz und gehen an ein anderes C-Atom, an dem sich schon ein OH oder ein Carboxyl befindet. Man wird gewiss nicht fehl gehen, wenn man unter diesen Umständen annimmt, dass der Grund der Wanderung des Sauerstoffs in dem Wasseraustritt liegt, und es bleibt nur übrig zu untersuchen, weshalb dieser so eigenthümliche Folgen nach sich zieht.

Betrachtet man den Uebergang des Glycols in Aldehyd, so lassen sich folgende Möglichkeiten denken:

- 1) Es tauschen zwei Molecüle gegenseitig OH und H aus. Diese Reaction ist ohne Analogie.
- 2) Das O des einen Hydroxyls verlässt seinen Wasserstoff und verbindet sich mit einem H des andern Hydroxyls und einem H, das an C sitzt. Auch dieses ist höchst unwahrscheinlich.
- 3) Es findet Anhydridbildung zwischen beiden OH Gruppen statt, und das gebildete Aethylenoxyd lagert sich um. Das Verhalten der Fleischmilchsäure scheint für diese Ansicht zu sprechen, da man es nämlich so erklären kann, dass das Carboxyl mit dem OH ein inneres Anhydrid bildet, und dann den Sauerstoff gewissermassen zu dem eigenen C hinüberzieht:



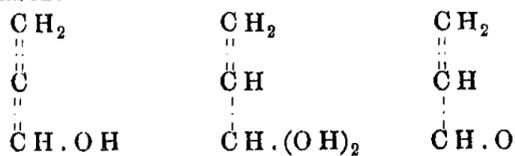
Anhydrid der Fleischmilchsäure.

Lactid.

- Dann müsste aber Lactid entstehen, und Strecker hat nur die Bildung von Milchsäureanhydrid beobachtet.
- 4) Ein Hydroxyl giebt mit einem H des andern C Wasser ab, wie bei der Bildung des Aethylens und es entsteht Vinylalkohol, der durch Umlagerung in Aldehyd übergeht. Diese Ansicht ist bei den Aldehyden anwendbar, aber nicht bei der Milchsäure, da bei dieser Acrylsäure entstehen würde, die sich nicht in Milchsäure umlagern kann

5) Derselbe Vorgang wie bei 4), aber es lagert sich nach dem Wasseraustritt wieder ein Wasser in anderer Weise an.

Von allen aufgezählten Fällen ist der fünfte der wahrscheinlichste, weil dieselbe Reaction bei den Alkoholen mit einem OH beobachtet wird. Entzieht man nämlich dem Propylalkohol Wasser, so bildet sich Propylen, und dies nimmt unter dem Einfluss von concentrirter Schwefelsäure wieder Wasser auf und giebt Isopropylalkohol. Man hat also hier eine ähnliche Wanderung des Sauerstoffs und braucht bloß die Annahme zu machen, daß in dem Vinylalkohol die Wasseraddition von selbst geschieht, weil in dem Aethylen schon ein Hydroxyl sitzt. Hiernach würde sich die Bildung von Acrolein folgendermassen erklären:



Zuerst treten zwei Wasser aus und es bildet sich ein Alkohol, der durch Wasseraufnahme in Acroleinhydrat und dann durch Wasserabgabe in Acrolein übergeht.

Bei der Fleischmilchsäure würde Acrylsäure entstehen, die Wasser aufnimmt, um in Milchsäure überzugehen. Oder, was noch wahrscheinlicher ist, es verbindet sich das Carboxyl eines andern Molecüls Milchsäure mit der Acrylsäure, gerade wie sich die Schwefelsäure mit Aethylen verbindet, und giebt das Anhydrid.

Man braucht bei diesen Reactionen nicht daran Anstoss zu nehmen, daß Wasser zu gleicher Zeit abgespalten, aufgenommen und wieder abgespalten wird. Man kennt ja bei der Aetherbildung ein ganz ähnliches Verhalten der Schwefelsäure, die sich unter denselben Bedingungen mit dem Alkohol verbindet, absplattet und sich wieder von Neuem verbindet. Dasselbe wechselvolle Spiel treibt hier das Wasser.

Die Wanderung des Sauerstoffs läßt sich also auf den Uebergang des Propylalkohols zum Isopropylalkohol zurückführen.

Ein zweisäuriger und ein dreisäuriger Alkohol zeigen dieselbe Erscheinung, ein Wasser spaltet sich ab und eines tritt wieder hinzu, aber in anderer Vertheilung, so daß das OH an denselben Kohlenstoff geht, an dem sich schon ein anderes befindet. So ist das Resultat die Bildung der Aldehydgruppe, ein Theil des Alkohols wird reducirt und der andere oxydirt.

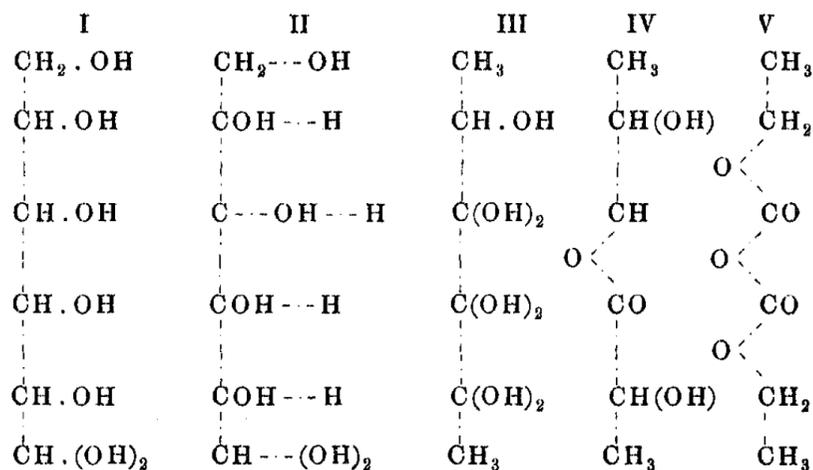
Man pflegt alles, was von Alkohol, Glycol und Glycerin gesagt wird, selbstverständlich auch auf den Zucker auszudehnen. Folgen wir dieser Gewohnheit, so treffen wir bei dem Zucker eine Reihe merkwürdiger, noch nicht aufgeklärter Reactionen, die ganz in dieses Gebiet gehören, die Gährungserscheinungen. Das Resultat der Alkohol-

und Milchsäuregährung ist genau wie bei der Bildung des Acroleins und des Aldehyds die Reduction des einen und die Oxydation des anderen Theils. In der That lässt sich auch dieser Vorgang in derselben Weise durch wechselnden Ein- und Austritt von Wasser deuten.

Man kann die Producte, welche durch den Austritt von Wasser aus den Zuckerarten entstehen, in zwei Klassen theilen, in die Anhydride, welche in den Pflanzen vorkommen, und in die künstlich erzeugten. Die ersteren sind wegen ihrer leichten Spaltbarkeit stets als Aetherarten betrachtet worden, von der Natur der letzteren z. B. des Caramels, der Glycinsäure weiss man nur, dass sie sich nicht wieder in Zucker verwandeln lassen und daher wohl eine tiefere Zersetzung erlitten haben. Der Bildung des Caramels geht die des Glykosans oder Lävulosans voran, welche durch Wasseraufnahme in Zucker überführbar, aber nicht gährungsfähig sind. Man könnte dies als Einwand gegen die Ansicht benutzen, dass die Gährung durch Wasseraustritt veranlasst wird. Erwägt man indessen, auf wie verschiedene Weise Zucker Wasser abgeben kann, so wird man darauf kein zu grosses Gewicht legen dürfen.

Die Darstellung des Gährungsprocesses durch eine chemische Formel wird dadurch erschwert, dass die Constitution der Zuckerarten noch nicht ganz bekannt ist. Man weiss zwar durch die Ueberführung des Mannits in Hexylen, sowie durch die Ueberführung des Milchzuckers in Adipinsäure, dass der zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff ein normaler ist, es ist aber noch unbekannt, wodurch die gährungsfähigen Zuckerarten, welche 2 H weniger als Mannit enthalten, sich von diesem unterscheiden. Die Bildung des Zuckers aus Formaldehyd und die Formeln der Schleim- und Zuckersäure machen es wahrscheinlich, dass der Zucker eine Art Propylphycit, d. h. ein Aldehyd ist, es würde dann die Isodiglycoläthylensäure von Hlasiwetz ein doppelter Aldehyd sein. Ausserdem könnte man auch doppelte Bindung zweier C Atome oder einen ringförmigen Schluss der Kette annehmen. Wir wollen bei der ersten Ansicht stehen bleiben, jedoch der Uebersichtlichkeit halber dem Zucker ein Wasser hinzuaddiren.

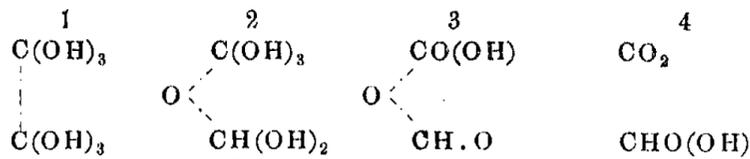
Die folgenden Formeln stellen die Vorgänge dar, welche bei der Milchsäure- und Alkoholgährung stattfinden.



Die erste Formel ist die des unveränderten Zuckers, in der zweiten sind die austretenden Wasserelemente durch vorgesetzte horizontale Striche angedeutet, in der dritten ist ebenso viel Wasser hinzuaddirt als ausgetreten ist, aber die OH und H sind in anderer Vertheilung hinzugefügt. Es ist hierbei nicht nöthig anzunehmen, daß die Verbindung, welche durch den Austritt des Wassers in II entsteht, in irgend einem Augenblicke der Reaction doppelt gebundenen Kohlenstoff enthält, man kann sich sehr wohl denken, dass das entstehende Gerippe sich sofort *in statu nascendi* mit Wasser verbindet und die durch III ausgedrückte Gruppe bildet. Dasselbe Resultat würde man nach der dritten oben auseinandergesetzten Ansicht erhalten, wenn man annähme, dass der Wasseraustritt zwischen OH Gruppen desselben Molecüls stattfindet, und dass dann die mit benachbarten C Atomen verbundenen O Atome von einem C zum andern hinübergleiten. Diese Ansicht muss aber nach dem Stande unserer Kenntnisse für unwahrscheinlicher gehalten werden.

In der dritten Formel befindet sich nun aller Sauerstoff an einem Punkte des Molecüls angehäuft, eine Erscheinung, die man Accumulation nennen kann. Die Folge der Accumulation des Sauerstoffs ist die Sprengung der Kohlenstoffkette, die bei der Milchsäuregährung einmal, bei der Alkoholgährung dreimal stattfindet. Diese Sprengung beobachtet man überall, wo eine ähnliche Accumulation des Sauerstoffs vorkommt.

Betrachtet man z. B. die Spaltung der Oxalsäure in Ameisensäure und Kohlensäure beim Erhitzen mit Glycerin, wie sie in den folgenden Formeln dargestellt wird, so sieht man, dass bei der Sprengung die Atome der einen OH Gruppe sich so vertheilen, dass der Sauerstoff die Brücke zwischen zwei C bildet, während der Wasserstoff an das andere C tritt.



1) Hypothetisches Hydrat der Oxalsäure; 2) isomeres gesprengtes Molecül; 3) Anhydrid der Ameisensäure und der Kohlensäure; 4) Kohlensäure und Ameisensäure.

Dies Verhalten der Oxalsäure erklärt auch die theilweise Reduction, welche das durch Formel III dargestellte Zuckermolecül bei der Sprengung erleidet.

Die Formeln IV und V, welche der dritten Oxalsäureformel entsprechen, stellen das Product der Gährung als Anhydrid der Milchsäure und als Anhydrid der Aethylkohlensäure dar. Es ist zwar nicht nöthig die Anhydride als Zwischenproducte anzunehmen, aber es wird dadurch der Zusammenhang zwischen der Accumulation und der Sprengung deutlicher. Auch spricht das Verhalten unter Druck gegohrener Flüssigkeiten dafür, dass diese Anhydride das eigentliche Product der Gährung sind, da nach Stahl Schmidt der Champagner Aethylkohlensäure enthält. Die Entstehung der Bernsteinsäure und anderer Nebenproducte lässt sich wie der Hauptvorgang so erklären, dass bei einigen Molecülen die Accumulation und somit auch die Sprengung an einer andern Stelle der Kohlenstoffkette stattfindet.

Die Gährungserscheinungen der Zuckerarten zerfallen also in zwei Phasen, in die Accumulation des Sauerstoffs und in die Sprengung der Kohlenstoffkette. Die Accumulation geschieht nach demselben Schema wie die Ueberführung des Propyl- in den Isopropylalkohol, durch Aus- und Eintritt von Wasser. Die Sprengung ist der Spaltung von Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure vergleichbar.

Bei den obigen Betrachtungen ist vorausgesetzt, dass diejenigen Molecüle des Zuckers, welche die Gährung erleiden, nicht zur Nahrung der Hefe dienen, sondern von derselben nur einen Anstoss erhalten, der der Wirkung der Wärme und wasserentziehender Mittel vergleichbar ist. Liebig's neueste Untersuchungen über die Gährung bestätigen diese Voraussetzung und geben damit einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der dargelegten Ansichten über den chemischen Vorgang bei der Gährung.

21. G. Krämer & A. Pinner: Ueber die Destillationsproducte des Rohspiritus.

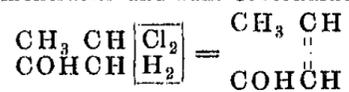
(Zweite Mittheilung. Vorgetragen von Hrn. A. Pinner.)
(XLI. Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

In diesen Berichten (1869, S. 401) haben wir den Anfang einer Untersuchung über zwei bei der Spiritusdestillation gewonnene Flüssig-

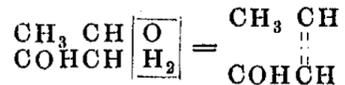
keiten mitgeteilt, von denen die eine den sogenannten Vorlauf, die andere das Zwischenproduct zwischen dem Alkohol und dem Fuselöl bildet. Diese Untersuchung haben wir fortgesetzt und vorläufig zum Abschluss gebracht.

In unserer ersten Mittheilung ist bereits erwähnt worden, dass der Vorlauf eine vorzügliche Quelle für Aldehyd bildet, welcher in ausserordentlichen Mengen darin enthalten ist und durch einige fractionirte Destillationen fast rein erhalten werden kann, dass zuweilen Acetal in beträchtlicher Quantität vorkommt, dessen Reindarstellung gleichfalls keine Schwierigkeit bietet, und dass ferner eine sehr geringe Quantität einer stechend riechenden Flüssigkeit und einer an Essigsäure gebundenen Basis abgeschieden werden kann.

Diese stechend riechende Flüssigkeit ist als Crotonaldehyd erkannt worden. Das Auftreten von Crotonaldehyd kann nicht befremden, da bekanntlich Kekulé vor Kurzem (diese Berichte, 1869, S. 565) den Acraldehyd als Crotonaldehyd festgestellt und dieser schon nach älteren Angaben (Lieben, Ann. chem. u. pharm., Suppl. I, 114) mit ausserordentlicher Leichtigkeit sich bildet, wo die Condensation durch Agentien herbeigeführt wird, deren Wirkung nicht in der Entziehung von Wasser bestehen kann. In jüngster Zeit haben Paterno und Amato (Compt. rend., 1869, S. 579) die Entstehung von Crotonaldehyd beim Erhitzen von Acetaldehyd und Aethylidenchlorid beobachtet und angegeben, dass unter Abspaltung von Salzsäure beide Aldehydreste zusammentreten und zum Crotonaldehyd sich vereinigen:



Diese Reaction findet jedoch nicht statt. Wir haben nämlich unabhängig von Beiden die Einwirkung von Aethylidenchlorid auf Aldehyd untersucht und gefunden, dass das Aethylidenchlorid unverändert bleibt, dass, wenn dasselbe vollkommen von Phosphoroxychlorid befreit worden war, keine Spur von Salzsäure auftritt, dass es dagegen die Condensation des Aldehyds herbeiführt, selbst wenn es nur in geringer Menge zugegen ist; denn beim Erhitzen von Aldehyd allein auf dieselbe Temperatur (120°) entstand kein Crotonaldehyd. Die Reaction verläuft also folgendermassen:



Ausserdem bildet sich der Crotonaldehyd nach unseren Beobachtungen schon, wenn man Aldehydammoniak durch Säuren zersetzt, da bei solchen Zersetzungen stets dieser eigenthümlich stechende Geruch auftritt. Wir halten es für höchst wahrscheinlich, dass der im Vorlauf auftretende Crotonaldehyd auf diese Weise entstanden ist und finden

den besten Anhaltspunkt in dem Vorkommen der oben erwähnten Base. Sie ist nämlich ein Gemenge von Basen der Picolinreihe, die durch die Destillation von Aldehydammoniak entstehen. Die Trennung derselben konnte wegen der zu geringen Menge, welche uns zu Gebote stand, nicht unternommen werden, jedoch waren wir durch die Güte des Hrn. Prof. A. Baeyer in der Lage, unser Product mit den reinen Basen der Picolinreihe zu vergleichen und so durch Reactionen die Gegenwart von Collidin festzustellen.

Die andere Flüssigkeit, die wir in unserer ersten Mittheilung „Vorlauf des Fuselöls“ genannt haben, ist, wie wir bereits dort gezeigt haben, ein vorzügliches Material zur Darstellung von Isobutylalkohol. Nach einigen Bestimmungen mehrerer zu verschiedenen Zeiten bezogener Producte besteht diese Flüssigkeit aus ca. 30 pCt. Wasser, 30 pCt. Isobutylalkohol, 20 pCt. Aethylalkohol und 20 pCt. verschiedener anderer Alkohole, unter denen an Menge der normale Propylalkohol hervorrägt. Isopropylalkohol ist jedenfalls nur in geringer Quantität darin enthalten, wenigstens gaben nach vielfältiger Fractionirung die Producte, welche von 84° bis 86° siedeten, die Dampfdichte des Aethylalkohols. Wir haben uns deshalb um seine Auffindung nicht weiter bemüht.

Den normalen Propylalkohol haben wir dagegen wie gesagt in grösseren Mengen erhalten. Da jedoch bei der Fractionirung die Producte, welche von 96° bis 100° siedeten, sich immer wieder in Theile spalteten, welche unter und über diesem Temperaturraume übergingen und wir diese Operation als erfolglos für die Reindarstellung des Alkohols erkannten, so haben wir dieselbe Methode, die wir zur Reinigung des Isobutylalkohols benutzt haben, auch in diesem Falle angewendet. Wir sättigten eine Quantität Alkohol, welche von 99° bis 103° siedete, partiell mit Natrium, destillirten den unverbundenen Alkohol ab und zersetzten das getrocknete Natriumalkoholat mit Wasser. Nach dem Abdestilliren und Trocknen fing dieser Theil bei 93° zu sieden an und war bei 103° vollständig übergegangen. Eine Dampfdichtebestimmung des nach einigem Fractioniren bei 96° bis 100° siedenden Antheils ergab 30,23 ($C_3H_8O = 30, H = 1$). Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt, lieferte er Propionsäure, die zum grössten Theile bei 141° bis 142° siedete und deren Silbersalz dargestellt wurde. Ein Theil des Salzes wurde aus Wasser umkrystallisirt und dann sowohl aus dem umkrystallisirten als dem nicht umkrystallisirten Theile eine Silberbestimmung gemacht. Beide wurden bei 100° getrocknet und schwärzten sich in Folge dessen ein wenig. Es enthielt das umkrystallisirte Salz 59,89 pCt., das andere 59,81 pCt. Silber, während Silberpropionat 59,68 pCt. verlangt. Ferner wurde ein Theil in das Bromid übergeführt und dasselbe als bei 71° bis 72° siedend gefunden. Eine Brombestimmung lieferte 65,32 pCt. Br, statt 65,04 pCt. Der Essigäther siedete zwischen 98° und 101°.

Es ist somit genügend erwiesen, dass wir in diesem von jedem grossen Spiritusdestillateur leicht zu erhaltenden Producte eine reiche Quelle für den bis jetzt immer nur in geringen Quantitäten untersuchten Propylalkohol und noch bei Weitem mehr für die Darstellung des Isobutylalkohols besitzen.

22. Aug. Horstmann: Ueber die Dampfdichte der Essigsäure.

(Eingegangen am 21. Januar, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer früheren Mittheilung an die Chem. Gesellschaft*) machte ich darauf aufmerksam, dass bei Körpern mit abnormer Dampfdichte das Verhalten bei geringem Druck und niedriger Temperatur unter Umständen Aufschluss geben könne über die Ursache der Anomalie.

Der Essigsäuredampf ist in dieser Richtung noch nicht genügend untersucht, und es dürften deshalb nachstehende Beobachtungen von Interesse sein.

Ich versuchte die Dichte des gesättigten Essigsäuredampfes zu bestimmen, indem ich das Gewicht der Essigsäure ermittelte, welches von einem gegebenen Volum eines permanenten Gases bei bestimmter Temperatur aufgenommen werden kann. Sei V_0 das Volum des Gases bei 0° und 760^{mm} Druck. Bei der Temperatur t° und dem Barometerstand P wird dieses Volum, nachdem sich das Gas mit dem Dampfe von der Spannung p gesättigt hat, nach bekannten Formeln:

$$V = V_0 \frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{(P - p)};$$

V ist zugleich das Volum des aufgenommenen Dampfes bei t° unter dem Partialdruck p . Das Gewicht dieses Dampfes wird daher, wenn d seine Dichte bedeutet,

$$G = V \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{p}{760} \cdot 0,001239 \cdot d; \text{ oder}$$

$$G = V_0 \frac{p}{P - p} \cdot 0,001239 \cdot d; \text{ woraus sich}$$

$$d = \frac{G \cdot (P - p)}{V_0 \cdot p \cdot 0,001239} \text{ ergibt.}$$

Es ist dabei freilich, im Widerspruch mit Hrn. Wichelhaus**), vorausgesetzt, dass das Gas die Flüssigkeit nicht als solche auflösen kann. Ich glaube diese Voraussetzung machen zu dürfen, weil die obigen Formeln durch Regnault an mehreren Körpern geprüft und bestätigt worden sind.***) Es fand sich G stets etwas kleiner als der

*) Diese Berichte II. 299.

**) Diese Berichte II. 302.

***) Mém. de l'Acad. XXVI. 700 ff.

berechnete Werth, weil die Spannkraft in den Gasen sich stets etwas kleiner ergibt als im leeren Raum. *)

Niemals aber deutete ein zu grosser Werth von G auf eine Auflösung der Flüssigkeit in dem Gase. Ueberhaupt sehe ich bis jetzt nirgends thatsächliche Anhaltspunkte, welche die Annahme einer Auflösung fester oder flüssiger Körper in Gasen und Dämpfen nöthig machten oder auch nur dazu berechtigten, während ich andererseits die theoretischen Bedenken gegen jene Annahme, welche schon Naumann **) hervorgehoben, sehr beachtenswerth finde.

Ueber die Ausführung meiner Versuche, von welchen detaillirtere Beschreibung an einem andern Orte folgt, sei hier Folgendes bemerkt: Ein gemessenes Volum trockener Luft strich zuerst durch ein Kölbchen mit Essigsäure, deren Temperatur etwas höher gehalten wurde, als die eigentliche Versuchstemperatur, dann durch eine längere Röhre über Glasperlen, die mit Essigsäure benetzt waren. Die Röhre lag in einem grossen Wasserbade mit mehrfachen Wänden, dessen Temperatur leicht geregelt und constant gehalten werden konnte.

Die Temperatur des Gasstromes wurde gemessen an der Stelle, wo derselbe, noch innerhalb des Bades, in den Absorptions-Apparat übertrat. In dem letzteren wurde die Essigsäure durch Kalilauge weggenommen. Wasserdämpfe aus der Kalilauge wurden durch Chlorcalcium zurückgehalten. Ich überzeugte mich durch geeignete Controlversuche, namentlich mit Wasser, dass der Apparat seinem Zweck entsprach, und dass der Gasstrom bei der angewendeten Geschwindigkeit vollständig mit Dampf gesättigt in die Absorptionsgefässe gelangte.

Bei der Berechnung der Versuche sind die Spannkraftbestimmungen von Landolt ***) zu Grunde gelegt. Dieselben beziehen sich streng genommen auf den luftleeren Raum und gelten schwerlich genau für meine Essigsäure in Luft. Einige Versuche für Temperaturen zwischen 30° — 60° , so genau als meine Mittel erlauben, haben jedoch gezeigt, dass die Abweichungen nicht bedeutend sein können.

Die Tabelle (s. umstehend) enthält die gefundenen Zahlen.

Es zeigt sich somit, dass für einen Druck von 20^{mm} etwa die Essigsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur nahezu die normale Dichte hat (= 2,08). Dass sich in einigen Fällen noch niedrigere Werthe ergeben haben, hängt mit der erwähnten Unsicherheit über die Spannkraft zusammen. Unter 17° wurden die Versuche meist durch Festwerden der Säure vereitelt, und über 60° konnte die Temperatur nicht genügend constant gehalten werden. Für den Siedepunkt (120°) habe ich aus früheren Versuchen †) die Dichte des gesättigten Essigsäure-

*) Mém. de l'Acad. XXVI. 679 ff.

**) Diese Berichte II. 348.

***) Ann. Chem. u. Pharm. VI. Suppl. Bd. 157.

†) Ann. Chem. u. Pharm. VI. Suppl. Bd. 66.

dampfes zu 3,3 etwa berechnet. Ueber 60° scheint dieselbe daher nicht mehr beträchtlich zu steigen.

Ich betrachte die mitgetheilten Resultate als ein Argument für die Ansicht, dass die abnorme Dampfdichte der Essigsäure nicht durch die Bildung von Molecülgruppen bedingt ist. Der Dampf gehorcht nicht dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze, weil die Anziehungen zwischen den einzelnen Gasmolecülen nicht klein genug sind.

Dichte des gesättigten Essigsäuredampfes.

Temp.	Spannkraft	Dichte.	Temp.	Spannkraft	Dichte.
12°,4	13,5 ^{mm}	1,89	27°,6	26,5 ^{mm}	2,46
12°,7	13,7	1,96	33°,3	33,4	2,58
14°,7	15,1	1,78	38°,5	41,5	2,72
15°,6	15,6	1,98	38°,5	41,5	2,79
17°,4	16,8	2,09	44°,6	53,1	2,75
20°,2	19,0	2,28	48°,7	63,0	2,98
21°,5	20,4	2,24	51°,1	69,0	3,16
22°,6	21,2	2,29	59°,9	97,0	3,12
25°,0	23,5	2,42	62°,9	109,2	3,11
26°,5	25,0	2,32	63°,1	100,0	3,19

Heidelberg, Januar 1870.

23. Dr. V. Wartha: Ueber starren Schwefelkohlenstoff.

(Gingegangen am 23. Jan., verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Es gelingt bekanntlich nicht, eine bestimmte Menge flüssiger Kohlensäure durch Abkühlung in den starren Zustand überzuführen, während es keine Schwierigkeiten macht, durch möglichst rasche Verdampfung dieser Flüssigkeit einen Theil derselben als erstarrten Dampf, als Schnee, zu erhalten, wobei sich dann die bekannte Anomalie zeigt, dass der Siedepunkt der Kohlensäure bedeutend niedriger liegt, als ihr Schmelzpunkt. Es war zu hoffen, dass der analog constituirte Schwefelkohlenstoff jene Eigenthümlichkeit in noch höherem Maasse zeigen werden als die Kohlensäure, da ja derselbe bei gewöhnlicher Temperatur schon flüssig ist, und erst bei + 47° C siedet; auch ist derselbe gerade deshalb dem Experiment zugänglicher als die Kohlensäure, deren Flüssigmachung mit grosser Mühe und Zeitverlust verbunden ist. In der That gelingt es auf höchst einfache Art, nachzuweisen, dass der Schwefelkohlenstoff ganz dieselben Aggregationsphänomene zeigt, wie die Kohlensäure, und es ist nur erstaunlich, dass dieselben nicht schon früher von den Physikern und den Chemikern, die sich mit dem Schwefelkohlenstoff beschäftigt haben, beob-

achtet worden sind. In den Lehrbüchern findet man die Angabe, dass das Kohlen-sulphid selbst bei -90° nicht fest werde, und Berzelius macht in seinem Lehrbuche die Bemerkung, es werde wohl niemals gelingen, den Schwefelkohlenstoff in den starren Zustand überzuführen.

Leitet man auf die Oberfläche des in einem gläsernen Gefässe befindlichen Schwefelkohlenstoffs einen kräftigen trocknen Luftstrom und hält einen Thermometer in die Flüssigkeit, so beobachtet man Folgendes: die Temperatur der Flüssigkeit ist noch einige Grade über 0° und schon schlägt sich an den inneren Wänden des Gefässes und an den aus der Flüssigkeit herausstehenden Theilen des Thermometers starrer Schwefelkohlenstoff als schneeartige Kruste nieder; dabei sinkt die Temperatur der Flüssigkeit rasch bis $-17^{\circ} - 18^{\circ}$ C. Nun verdichten sich auch an der Oberfläche blumenkohlartige weisse Massen, welche in der Flüssigkeit schwimmen. Das Luftzuleitungsrohr wird in kurzer Zeit durch die schneeige Masse verstopft und muss daher hinreichend weit gewählt werden. Bald ist alle Flüssigkeit verschwunden, aber das vom Schwefelkohlenstoff umgebene Thermometer beginnt zu steigen, um bei ca. -12° C so lange constant zu bleiben, als noch Schwefelkohlenstoff vorhanden ist.

Das feste Kohlen-sulphid hält sich verhältnissmässig lange bei gewöhnlicher Temperatur, zeigt dann einen ganz eigenthümlich aromatischen Geruch und ist schwerer entzündlich, als im flüssigen Zustande. Durch Anblasen mit einem kräftigen Luftstrom, ebenso durch Berührung mit Metallen, hauptsächlich mit Kupfer, schmilzt es viel rascher, als in gläsernen oder Porzellan-Gefässen, bei gewöhnlicher Temperatur, sich selbst überlassen. Ganz ausgezeichnet lässt es sich verwenden, um für Laboratoriumszwecke Eis von niedriger Temperatur in verhältnissmässig grosser Quantität zu bereiten. Man hat nur nöthig dem in einer Glasschale befindlichen Wasser einige Kubikcentimeter Schwefelkohlenstoff zuzusetzen, und vermittelt des Treibbalges einen kräftigen Luftstrom durchzutreiben; das Wasser erstarrt in kurzer Zeit, und hat man etwas mehr Schwefelkohlenstoff zugesetzt, so geschieht es manchmal, dass derselbe auch theilweise erstarrt, wobei die ganze Masse eine Temperatur bis -13° annehmen kann. Als eleganten Vorlesungsversuch kann man die Erscheinung benützen, die sich darbietet, wenn man auf Schwefelkohlenstoff, der durch einen starken Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur verdampft wird, Wasser in feinstem Tropfenstrahl mittelst einer Spritzflasche bläst. Jeder Tropfen gefriert momentan bei der Berührung mit dem Schwefelkohlenstoff.

In kleinem Maasss gelingen die angeführten Versuche noch viel einfacher, viel schneller; man hat z. B. nur nöthig, 5–10 CC. Schwefelkohlenstoff auf ein flaches Uhrglas zu bringen, welches man nur an den Rändern mit den warmen Fingern berühren darf, und

einige Minuten lang unter gleichzeitigem Schwenken des Uhrglases, kräftig darauf zu blasen, um ca. 15—20 $\frac{1}{2}$ der Flüssigkeit erstarren zu machen. Giesst man etwas Kohlen sulphid in ein kleines Porzellanschälchen, hält einen Thermometer hinein und bläst anhaltend darauf, so überzieht sich die ganze Kugel des Thermometers mit Schwefelkohlenstoff-Schnee, wobei die Temperatur bis -16° herabsinkt. Stellt man ein Uhrglas mit etwas Kohlen sulphid im Luftzuge auf, und legt nach einiger Zeit einen porösen Körper, z. B. ein Bäschen Werg oder Baumwolle hinein, so erstarrt ein grosser Theil der rasch verdunstenden Flüssigkeit. Dieselbe Erscheinung kann man an einer Thermometerkugel beobachten, die mit Schwefelkohlenstoff befeuchteter Baumwolle umwunden ist und darauf dem Luftzuge ausgesetzt wird. Ich stellte auch Versuche an über das Verhalten des Kohlen sulphides im Vacuum, und zwar brachte ich zunächst eine gewisse Menge dieser Flüssigkeit in die Caraffe einer Carré'schen Luftpumpe; allein trotz des kräftigsten, schnellsten Pumpens konnte ich ausser starker Temperaturerniedrigung kein Erstarren beobachten. Nun verminderte ich den Partialdruck des Kohlen sulphids dadurch, dass ich die Caraffe mit einem Gemenge von Kohlen sulphid und absolut wasserfreiem Aether beschickte, und wirklich gelang es nach kräftigem Pumpen einen grossen Theil des Schwefelkohlenstoff in jenen schon erwähnten, blumenkohlartigen porösen Massen zu erhalten, während der Aether entwich*).

Auch ohne Zusatz von Aether kann man ganz geringe Mengen Schwefelkohlenstoff zum Erstarren bringen, wenn man in folgender Weise verfährt: man schliesst die Caraffe ab und pumpt aus dem Schwefelsäure-Kessel alle Luft aus; dann öffnet man unter fortwährendem Pumpen den Verbindungsbahn, so dass die kleine, in der Caraffe befindliche Menge Schwefelkohlenstoff rasch verdampft. Es gelingt so manchmal, denselben zum Erstarren zu bringen.

Nachdem ich nun die Versuche beschrieben, gehe ich über zu der Erklärung dieses eigenthümlichen Verhaltens der Kohlensäure und des Schwefelkohlenstoffes. Wenn man sich die Erscheinungen der Dissociation so erklärt, dass dann, wenn ein Körper durch Erhitzen in Dampfform überführt wird, die Temperatur einzelner Molecule oder Molecul-Gruppen desselben möglicherweise sehr hoch über der mittleren Temperatur liegt, die der in den Dampf hinein gehaltene Thermometer zeigt, so hoch, dass manchmal nicht nur Trennung von Molecul-Gruppen, sondern sogar Zerfallen einzelner Molecüle statthaben kann, so glaube ich berechtigt zu sein, die Erscheinungen, welche statthaben, wenn Flüssigkeiten von sehr starker Tension bei niedriger Temperatur möglichst rasch mechanisch verdampft werden, als der

*) Alle diese Versuche wurden mit ganz reinem, durch Silberamalgam von ge-

Dissociation entgegengesetzte Erscheinungen zu declariren, also anzunehmen, dass in dem Kohlensäure- oder Kohlen sulphid-Dampf Molecüle oder Molecül-Gruppen sich befinden, deren Temperatur bedeutend tiefer liegt, als die vom Thermometer angegebene mittlere Temperatur des Gas- und Luftstroms; dass dann einige solcher Gruppen erstarren und als Schnee sich verdichten. Man kann diese Erscheinung als Association bezeichnen.

Dass das Kohlen sulphid, nicht so wie die Kohlensäure, seinen Schmelzpunkt unter dem Siedepunkt besitzt, lässt sich dadurch erklären, dass dasselbe eben schon bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck flüssig ist, während die Kohlensäure künstlich bis auf -78° abgekühlt werden muss, damit ihr Dampf dem gewöhnlichen Atmosphärendruck das Gleichgewicht hält. Man kann ja beliebig durch Druckverminderung den Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffes auch unter seinen Schmelzpunkt herabdrücken, weil eben seine Erstarrungstemperatur weit unter seinem Schmelzpunkte liegt. Diese Eigenthümlichkeit theilt er vollkommen mit der Kohlensäure; denn ich bin überzeugt, gelänge es, flüssige Kohlensäure in geschlossenen Gefässen bis zum Gefrieren abzukühlen, wozu sicherlich mindestens eine noch unter -140 — 150° C liegende Temperatur nothwendig sein wird, dass der Schmelzpunkt dieser gefrorenen Masse der bei Kohlensäure-Schnee beobachtete Schmelzpunkt sein wird. Wir kennen also zwar die Schmelztemperaturen beider Verbindungen, aber noch nicht ihre Erstarrungstemperaturen.

Schliesslich noch die Bemerkung, dass man ähnliche Associations-Erscheinungen beobachten kann, wenn man feuchte Luft unter 9—10 Atmosphären-Druck durch eine feine Oeffnung ausströmen lässt; der Wasserdampf der Luft fällt dann als Schnee herunter.*)

24. G. Rose: Ueber einen neuen Fundort von Diamanten.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Wenn man den West-Abhang des Urals nicht zu Europa rechnet, so ist erst jetzt der erste Fundort von Diamanten in Europa bekannt geworden. Der Diamant ist nämlich in den dem Grafen Schönborn gehörenden Gruben bei dem Dorfe Dlaschkowitz, zwischen Bilin und Lobositz in Böhmen, gefunden worden. Die Gra-

löstem Schwefel befreiten Kohlen sulphid ausgeführt. Enthält der Aether auch nur äusserst wenig Wasser, so trübt sich die Flüssigkeit milchig, wenn man diesen Aether zum Kohlen sulphid tröpfelt, und man kann das letztere als Reagens auf wasserhaltigen Aether benützen. Ich will hier noch bemerken, dass alle Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff nur in gut ventilirten Räumen oder am Besten im Freien auszuführen sind, da anhaltendes Einathmen desselben Schwindel, Congestionen, ja selbst heftiges Erbrechen zur Folge hat.

*) John Tyndall: Die Wärme pag. 42 § 29.

naten kommen hier in einem Gerölllager unter der Dammerde vor, und werden aus dem Gerölle ausgewaschen. Mit ihnen finden sich in geringer Menge andere Edelsteine, wie Zirkon, Saphir, Zeilanit u. s. w. und unter diesen fand sich ein glänzendes Korn, das die Granatschleifer mit ihren Mitteln nicht schleifen konnten. Es wurde von dem Grafen Schönborn nach Prag geschickt, wo es von dem Prof. Schafarik als Diamant erkannt und bestimmt wurde. Es ist 57 Milligramme schwer, hat die Form eines Würfels mit abgerundeten Kanten, ist weingelb, stark glänzend, ritzt Saphir, hat also die Härte des Diamantes und so auch sein spezifisches Gewicht, welches bei dem Korne 3,53 gefunden wurde, so dass also kein Zweifel über die Aechtheit dieses Diamanten stattfinden kann. Er ist von dem Grafen Schönborn dem böhmischen National-Museum geschenkt worden.

25. W. Müller (in Perleberg): Ueber das Leuchten des Phosphors.
(Eingegangen am 27. Januar.)

Die zuletzt über das Leuchten des Phosphors veröffentlichten Untersuchungen stimmen zwar in dem Resultate überein, dass die Oxydation die alleinige Ursache dieses Leuchtens ist, da jedoch die Ansicht, die Erscheinung könne auch durch Verdampfen des Phosphors hervorgerufen werden, durch zwei so anerkannt sorgfältige Beobachter wie Berzelius und Marchand vertreten wird, so ist in den folgenden Versuchen auf die Ursache des Leuchtens von neuem zurückgegangen. Weiter ist dann das Verhalten des Phosphors zu reinem Sauerstoff, zu Gemengen desselben mit indifferenten Gasen und zu den das Leuchten hindernden Stoffen geprüft werden.

Wasserstoffgas, von der Darstellung her mit Luft verunreinigt, wurde in einem Glaskolben durch eine Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure abgesperrt. Die Lösung blieb in einer grossen Fläche sieben Stunden mit dem Gase in Berührung, dann wurde in das letztere ein an einem Draht befestigtes Stück durch Destillation gereinigten Phosphors durch den Hals der Flasche hineingeführt, und es zeigte sich sofort ein deutliches und lebhaftes Leuchten. Zwei weitere Versuche liessen dieses Resultat ungeändert.

Der Versuch wurde nun so abgeändert, dass Eisenoxydulhydrat den Sauerstoff entziehenden Körper ausmachte. Nachdem das Wasserstoffgas vier Stunden mit demselben in Berührung gewesen, zeigte eine an einem Glasstabe eingeführte Phosphorkugel keine Spur von Licht, während sie aus der Atmosphäre des Wasserstoffs herausgenommen und an die Luft gebracht stark leuchtete. Auch nach einer zweistündigen Berührung des Wasserstoffs mit dem Eisenoxydul blieb der mit dem ersteren zusammengebrachte Phosphor völlig dunkel.

In einem neuen Versuche waren 100 C.C. Wasserstoff mehrere Stunden mit dem Oxydul in Berührung, und eine hinzugebrachte Phosphorkugel blieb dunkel, als darauf aber eine Luftblase von ungefähr $\frac{1}{10}$ C.C. hinzugegeben wurde, zeigten sich sofort hell leuchtende Wolken, die auch $\frac{1}{4}$ Stunde später noch zu bemerken waren, nach $\frac{1}{2}$ Stunde war Alles dunkel. Durch eine später zugesetzte grössere Menge Luft wurden zuerst leuchtende Wolken gebildet wie vorher, dann zog sich das Licht nach der Oberfläche des Phosphors und blieb nun hier dauernd.

Bei einem folgenden Versuche wurde in entsprechender Weise wie bei früheren Versuchen von Berthollet und J. Davy der Phosphor aus dem Wasserstoff herausgenommen und dann auf 100 C.C. dieses Gases $\frac{1}{10}$ C.C. Luft hinzugesetzt, es entstanden leuchtende Wolken, die nach einiger Zeit verschwanden. Neue $\frac{1}{10}$ C.C. Luft bewirkten ein einmaliges Aufleuchten und alle weiteren Zusätze von Luft blieben ohne Erfolg.

Diese leicht ausführbaren Versuche beweisen auf das bestimmteste, dass die Oxydation die alleinige Ursache des Leuchtens ist. Eine sehr geringe Menge Sauerstoff kann die Erscheinung selbst auf längere Zeit hervorrufen und darin liegt die Erklärung für die entgegengesetzten Resultate früherer Untersuchungen. Der letzte Versuch zeigt, dass das Verdunsten ohne Leuchterscheinung vor sich geht, der Zutritt der Luft bewirkt Verbrennung und Aufleuchten und gerade dieser Versuch wie namentlich das langsame Vorschreiten des Processes führen darauf, dass der verbrennende Phosphordampf die Ursache des Leuchtens ist.

J. Davy fand, dass der Phosphor mit Sauerstoffgas unter gewöhnlichem Druck zusammengebracht nicht leuchtet und über die langsame Oxydation wird angegeben,*) dass sie in reinem Sauerstoffgase weit weniger lebhaft erfolgte als in der Luft und in andern Gemengen.

Die Lebhaftigkeit der Oxydation zu prüfen, wurde Phosphor in einer durch Wasser abgesperrten Retorte mit einer Atmosphäre von reinem Sauerstoffgas umgeben. Doch eben so wenig wie sich Licht zeigte, machte sich eine Abnahme des Gasvolumens bemerklich, obgleich der Versuch Wochen lang fortgesetzt wurde. Eine Wiederholung desselben ergab dasselbe Resultat. Nun wurde Sauerstoff mit frischem Phosphor in eine Gasröhre eingeschmolzen und bei einer Zimmertemperatur von etwa 16° $\frac{1}{2}$ Monat aufbewahrt; beim Oeffnen der Röhre unter Wasser zeigte sich keine Abnahme des Gasvolumens, beim Verdrängen des Sauerstoffs durch atmosphärische Luft entstanden Nebel und Licht. Demnach wird der Phosphor durch Sauerstoff unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht oxydirt.

*) Graham-Otto, Lehrb. d. Chem., 8. Aufl., I, 498.

J. Davy und Schweiger*) fanden den Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur in dem durch die Luftpumpe ebenso wie durch Beimengung fremder Gase verdünnten Sauerstoff leuchtend und zwar bei um so niedrigerer Temperatur, je weiter verdünnt war.

Um den Grad der Verdünnung, der zum Hervorrufen des Leuchtens nothwendig ist, kennen zu lernen, wurde bei der gerade gegebenen Temperatur von 10° bis 11° C. feuchter Phosphor mit möglichst reinem Sauerstoff in einer Glasröhre durch Quecksilber abgesperrt, so dass durch Heben und Senken der Röhre der Druck beliebig geändert werden konnte. Wegen der Schwierigkeit, den Anfang des Leuchtens zu erkennen und wegen der Leichtigkeit, mit der geringe Temperaturänderungen eintreten, wurde ein genaues Endresultat nicht erwartet, indessen gestaltete sich dasselbe wider Erwarten günstig. In dem entscheidenden Versuche wurde das Quecksilber im Innern der Glasröhre 12 Stunden unverändert 30 Centimeter über dem Niveau des äussern Quecksilbers gehalten, ohne dass irgend eine Einwirkung bemerklich gewesen wäre. Mit demselben Erfolge wurde die Höhe der Quecksilbersäule auf 32 Centimeter gesteigert, als jedoch 33 Centimeter erreicht waren, begann sehr bald das Leuchten und die Nebelbildung. Ein folgender Versuch führte zu demselben Resultat, Abkühlung brachte den leuchtenden Phosphor zum Erlöschen, die Wiederherstellung der früheren Temperatur brachte ihn von neuem zum Leuchten. Unter Berücksichtigung der Tension des mit dem Sauerstoff gemengten Wasserdampfes ergibt sich, dass das Leuchten des Phosphors beginnt, wenn der Sauerstoff um ungefähr $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens ausgedehnt ist.

Die Wirkung von dem Sauerstoff beigemengten indifferenten Gasen zu prüfen, wurde Phosphor in einer einfach gebogenen durch Wasser abgesperrten Glasröhre mit Sauerstoff zusammengegeben. Der Wasserstand in der Röhre blieb mehrere Wochen ohne Aenderung, dann wurde Wasserstoff hinzugegeben. Dabei zeigte sich jede aufsteigende Wasserstoffblase in dem Sperrwasser deutlich leuchtend, und erst nach mehrfachem, bald aufeinander folgendem Zuleiten von Wasserstoff war diese Erscheinung nicht mehr zu bemerken. Die Phosphordämpfe mussten also in dem Sauerstoffgase ohne Veränderung sich ausgebreitet haben, wie das auch von Berthollet und J. Davy beobachtet ist, sie waren dann vom Wasser absorbiert und machten nun die lufthaltigen Wasserstoffblasen leuchtend.

Weil die Löslichkeit des Phosphors oder der Phosphordämpfe nicht verzeichnet gefunden wurde, so erschien es nothwendig, diesen Gegenstand einer Prüfung zu unterziehen. Luftblasen, oder besser, Blasen von gewöhnlichem Wasserstoff in ein Wasser geleitet, in dem

*) Schwg. 40,16.

Phosphor längere Zeit gelegen hatte, wurden hell leuchtend. Als ein Stückchen Phosphor in eine Retorte gebracht, dieselbe mit Wasser gefüllt und durch Wasser abgesperrt wurde, blieben gleich nachher eintretende Wasserstoffblasen dunkel, aber schon einige Stunden nachher wurden die Blasen beim Aufsteigen deutlich leuchtend. Da bei einem nachträglich angestellten Versuche derselben Art das Leuchten nicht bemerkt wurde, obgleich der Phosphor sechs Stunden mit dem Wasser in Berührung gewesen war, so wurde er noch dreimal wiederholt und dabei mit dem Einleiten des Wasserstoffs zwei Tage gewartet. Jetzt blieben in allen drei Fällen nicht nur die aufsteigenden Wasserstoffblasen längere Zeit leuchtend, sondern von Zeit zu Zeit erglühte auch noch die ganze den Wasserstoff berührende Wasserfläche in der Retorte. Aller Zweifel indessen, dass etwa mechanisch fortgerissene Phosphorstückchen einwirken könnten, wurde durch den folgenden Versuch beseitigt. Gut leuchtendes Wasser wurde in ein Probirglas filtrirt, das letztere unter Wasser umgestürzt, und dann Wasserstoff zugeleitet. Es zeigte sich deutliches Leuchten und der sich oben sammelnde Wasserstoff war voll von Nebeln. Die Löslichkeit des Phosphors in Wasser war somit erwiesen.

In dem vorher angegebenen Versuche wurde der Sauerstoff allmählig mit dem fünffachen Volumen Wasserstoff vermengt, ohne dass eine Einwirkung zu erzielen war, und erst durch nachherigen Zusatz einer bedeutenden Menge Stickstoff verschwand der Sauerstoff unter starkem Leuchten des Phosphors.

Stickstoff durch Erhitzen von Phosphor mit atmosphärischer Luft gewonnen, dem Sauerstoff bei mehreren Versuchen in der vier- ja fünffachen Menge zugesetzt, vermochte ihn zur Verbindung mit Phosphor nicht fähig zu machen. Als jedoch der Stickstoff durch langsame Verbrennung von Phosphor in atmosphärischer Luft hergestellt war, bewirkte er, mit $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ und dem gleichen Volumen Sauerstoff gemengt, das sofortige Leuchten des Phosphors.

Die Ursache für das abweichende Verhalten des zuerst angewandten Stickstoffs wurde in der Verunreinigung durch gleichzeitig gebildeten Phosphorwasserstoff vermuthet und eine Bestätigung für diese Vermuthung darin gefunden, dass jener Stickstoff einer atmosphärischen Luft zugesetzt, in welcher leuchtender Phosphor sich befand, das baldige Erlöschen des Phosphors bewirkte.

Ebenso wurde auch in dem folgenden Falle wie in dem oben erwähnten analogen das Ausbleiben des Leuchtens der Anwesenheit von Phosphorwasserstoff zugeschrieben. Ein Stückchen Phosphor war längere Zeit mit Sauerstoff in Berührung gewesen, und nachher wurde bei gewöhnlicher Temperatur dargestellter Stickstoff portionsweise bis zum mehrfachen Volumen des Sauerstoffs zugesetzt, ohne dass eine Wirkung zu bemerken war. Hier tritt wahrscheinlich die aus Phos-

phor und Wasser durch Einwirkung des Lichts beobachtete Bildung von Phosphorwasserstoff*) hindernd ein.

Auch die weiteren Versuche, das Verhältniss von Sauerstoff und Stickstoff aufzufinden, bei welchem die Oxydation des Phosphors beginnt, führten zu sich widersprechenden Resultaten. Ein Gemenge aus gleichen Raumtheilen Sauerstoff und Stickstoff zeigte in dem einen Falle gar keine Einwirkung auf Phosphor, in dem andern verschwand der Sauerstoff vollständig, ja sogar Gemenge aus 4 C. C. Stickstoff und 11 $\frac{1}{2}$ C. C. Sauerstoff, aus 2 $\frac{3}{4}$ C. C. Stickstoff und 12 $\frac{3}{4}$ C. C. Sauerstoff gaben ihren Sauerstoff gänzlich ab.

So wandte sich die Aufmerksamkeit auf die Beschaffenheit des angewandten Sauerstoffs. Derselbe war aus chlorsaurem Kali zum Theil mit, zum Theil ohne Anwendung von Braunstein dargestellt. Das denselben nach früheren Untersuchungen**) öfter verunreinigende Chlor konnte auf die vorliegende Untersuchung modificirend einwirken, und aus einer grössern Zahl verschiedener Versuche lässt sich der folgende entschieden zu Gunsten dieser Ansicht deuten.

23 $\frac{1}{2}$ C. C. Sauerstoff, durch Erhitzen von dem mit Braunstein nicht vermengtem chlorsauren Kali dargestellt, wurde durch 2 $\frac{1}{2}$ C. C. Stickstoff verdünnt und mit Phosphor zusammengegeben. Das Leuchten begann sofort, nach neunzehn Stunden waren 2 $\frac{1}{2}$ C. C. des Gases verschwunden, nach 24 Stunden 2 $\frac{1}{2}$ C. C., und das Leuchten war unterdessen sehr schwach geworden, nach 43 Stunden 3 C. C. und das Leuchten hatte vollständig aufgehört. In den folgenden 24 Stunden war keine Einwirkung mehr zu bemerken und ebensowenig in den folgenden 16 Tagen, obgleich das Volumen des Stickstoffs auf das Vierfache vom Volumen des Sauerstoffs gebracht wurde.

Es wurde vermuthet, dass die Verunreinigung des Sauerstoffs durch Chlor durch längere Berührung mit Wasser beseitigt werden könnte, und es zeigte auch wirklich der einige Zeit durch Wasser abgesperrte Sauerstoff ein gleichmässiges Verhalten. Daher kam für die Folge ein solcher Sauerstoff allein zur Verwendung.***)

Sauerstoff und Luft in dem Verhältnisse gemengt, dass nahezu gleiche Volumina von beiden Gasen vorhanden waren, bewirkten Leuchten und Nebelbildung. Nun wurde Sauerstoff zugesetzt, so dass ungefähr zwei Volumina desselben auf ein Volumen Stickstoff kamen und nachdem die Gase durch wiederholtes Schütteln gemengt waren, hatte die Einwirkung auf Phosphor vollständig aufgehört. Allmählig wurde so viel Luft hinzugesetzt, dass das Leuchten wieder begann. Eine geringe Abkühlung der Glasröhre durch Wasser liess den Phos-

*) Gmelin, 6. Aufl., 1 Bd., 588.

**) Repert. Pharm. (3) 8, 145. Poggd. Ann. 77, 17.

***) Auch bei dem eben beschriebenen Versuche mit Sauerstoff und Phosphor über Quecksilber hatte der Sauerstoff einige Zeit über Wasser gestanden.

phor erlöschen, ein schwaches Erwärmen durch Berührung mit der Hand rief das Licht von neuem hervor. Das Verhältniss der Gasvolumina war wie 9:13,3 oder annähernd kamen auf 1 Raumtheil Stickstoff 1,5 Raumtheile Sauerstoff. Zu demselben Ergebniss führte auch ein folgender Versuch, und es musste also für die vorhandene Temperatur von $17\frac{1}{2}^{\circ}$ das angegebene Verhältniss als das gesuchte angesehen werden.

Bei einer Vermischung von freiem Stickstoff mit Sauerstoff wurde das Verhältniss 1:1,6 gefunden, also keine wesentliche Abweichung von dem vorhergehenden.

Wasserstoff in dem Verhältnisse von 1:1,5 mit Sauerstoff gemengt, brachte bei einer Temperatur von 16° kein Leuchten des Phosphors hervor, und es musste, um die Einwirkung desselben zu erzielen, so viel Wasserstoff zugesetzt werden, dass die Volumina beider Gase gleich gross waren.

Um festzustellen, ob die für die Einwirkung auf Phosphor nothwendige Verdünnung des Sauerstoffs durch die Eigenthümlichkeit des Phosphors bedingt wird, oder ob sie auch für andere Oxydationen förderlich ist, wurden in einer grösseren Zahl von vergleichenden Versuchen die Temperaturen bestimmt, bei welchen die Einwirkung des reinen Sauerstoffs und der atmosphärischen Luft den oxydationsfähigen Körpern gegenüber beginnt. In keinem Falle zeigte sich die Einwirkung bei reinem Sauerstoff früher, während einzelne Versuche mit Kupfer, Eisen und Arsenik das Gegentheil andeuteten, so dass man den reinen Sauerstoff überhaupt als mit der geringeren Verwandtschaft begabt anzusehen hätte. Uebrigens können diese Versuche als unbedingt entscheidend nicht angenommen werden, weil die Oxydation ausserordentlich langsam anfängt; bei den nicht flüchtigen Oxyden scheint eine ganz dünne Schicht der Verbindung schon dem eingefüllten brennbaren Körper eine stark schützende Decke zu werden.

Bei der Entscheidung der Frage, in welcher Weise kleine Mengen bestimmter Stoffe das Leuchten des Phosphors verhindern, wurde von der oben ausgesprochenen Ansicht ausgegangen, dass der verbrennende Phosphordampf die Ursache des Lichtes ist. Daher wurde zuerst untersucht, ob die erwähnten Stoffe das Verdunsten des Phosphors hindern.

Unter übrigens gleichen Umständen wurde das eine Mal die Verdunstung in gewöhnlichem Wasserstoff bewirkt, das andere Mal in einem mit Leuchtgas zur Verhinderung des Leuchtens ausreichend versetztem Wasserstoff. Die Wage zeigte im letzteren Falle sogar noch einen etwas grösseren Gewichtsverlust des Phosphors als im ersteren und ausserdem gab das Phosphorwasser nach der Oxydation durch Salpetersäure deutlich die Reactionen der Phosphorsäure. Das

Verdunsten des Phosphors war also nicht verhindert worden. Nun bleibt noch übrig entweder mit Graham anzunehmen, dass die fraglichen Stoffe den Sauerstoff unwirksam machen, oder den Phosphordampf, oder beide. Zur Entscheidung dieser Fragen wurde Phosphor mit Wasserstoff abgesperrt, bis das Leuchten beendet war, dann wurde von einem Gemenge aus drei Theilen Leuchtgas und einem Theile Luft hinzugesetzt, und es zeigte sich ein lebhaftes Leuchten, das jedoch bald aufhörte und auch durch weiteren Zusatz von Luft nicht zu erneuern war. Die Anziehung des Leuchtgases zum Sauerstoff machte denselben folglich nicht unwirksam. Man wird so zu der Ansicht gedrängt, dass die Anziehung der das Leuchten hindern- den Stoffe — wenigstens des Leuchtgases — zum Phosphordampf die Oxydation des letzteren verhindert, und diese Ansicht findet auch noch Bestätigung in dem folgenden Versuche. Phosphor war wie vorher in eine Atmosphäre von Wasserstoff gebracht, dann wieder Leuchtgas und einige Zeit nachher Luft hinzugesetzt. Jetzt zeigte sich auch beim ersten Hinzutreten der letzteren gar kein Licht, das Leuchtgas hatte den Phosphordampf durch eigene Anziehung gegen Sauerstoff unwirksam gemacht.

26. H. Limpricht: Ueber das Tetraphenol C, H, O.

(Eingegangen am 29. Jan.)

Die Ansicht, dass die Pyroschleimsäure eine der Salicylsäure ähnliche Constitution besitzt, macht das Auftreten des Tetraphenols bei der Destillation der pyroschleimsauren Salze wahrscheinlich. Der von Hrn. Rhode im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuch hat diese Annahme bestätigt.

Pyroschleimsaures Barium, innig gemengt mit etwa $\frac{1}{10}$ Natronkalk, erhitzt man in kleinen Retorten und leitet die Destillationsproducte durch ein System mit Kochsalz und Schnee abgekühlter Röhren. In diesen condensirt sich eine gelbliche Flüssigkeit, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium rectificirt wird. — Das Tetraphenol ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch, siedet bei 32° und verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur so rasch, dass ein Tropfen, an einen Glasstab gebracht, theilweise erstarrt. In einem mit Tetraphenol gefüllten Röhrchen, welches in eine aus Schnee und salpetersaurem Ammon bereitete Kältemischung gestellt wurde, zeigten sich nur am Rande der Flüssigkeit Krystalle.

Bei der Analyse wurden 70,2% C und 6,0% H gefunden, obige Formel verlangt 70,6% C und 5,9% H.

Gegen Säuren zeigt das Tetraphenol das für Pyrrol, Furfuralkohol und andere Verbindungen dieser Gruppe charakteristische Verhalten, sich schon in der Kälte in eine braunschwarze, amorphe Masse (Pyrrolroth) zu verwandeln, die in Weingeist, Aether und Benzol unlöslich

ist. — Die weingeistige Lösung giebt mit Bleizucker und Silberlösung auch nach Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag, mit Eisenchlorid keine Färbung. Kalilauge scheint das Teträphenol nicht zu lösen und Kalium und Natrium sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung darauf. Ein Versuch, die Pyroschleimsäure durch Einwirkung von Kalium auf Teträphenol in einer Kohlensäure-Atmosphäre darzustellen, blieb daher ohne Erfolg.

Wegen der grossen Flüchtigkeit des Teträphenols konnten mit dieser sehr kostbaren Verbindung bisher keine Versuche in höherer Temperatur ausgeführt werden.

Greifswald, 28. Januar 1870.

27. W. Knop: Ueber Anwendung des unterbromigsauren Baryts als Reagens.

(Eingegangen am 4. Februar.)

Vor zehn Jahren habe ich zur Bestimmung geringer Mengen Ammoniak empfohlen, dieselben mittelst einer alkalisch gemachten Lösung von unterchlorigsaurem Natron, der man so viel Brom hinzugesetzt hat, dass sie goldgelb aussieht, zu zersetzen und das entwickelte Stickgas in einer U-Rohrvorrichtung (Azotometer) zu messen.

Dieses Verfahren giebt befriedigende Resultate, wenn man so kleine Mengen von Ammoniak zu bestimmen hat, dass man nicht mehr als 20 bis 25 Cubikcentimeter Stickgas erhält.

Im Lauf dieses Winters beschäftigte mich eine Arbeit, bei der es wünschenswerth war, grössere Mengen Ammoniak in kurzer Zeit ermitteln zu können. Es ist dieses nach jenem Verfahren wohl möglich, aber nur dann, wenn die bromirte Lauge frisch bereitet, d. h. mehr als hinreichend stark ist.

Dieselbe verliert aber schon nach einigen Tagen an Kraft, und es zeigte sich das ganze Verfahren behufs der Zersetzung von Ammoniakmengen, welche 40 bis 80 Cubikcentimeter geben mussten, nicht recht geläufig.

Bei dieser Arbeit bin ich darauf gekommen, die Lösung vom unterbromigsauren Baryt zu diesem Zweck anzuwenden. Hierbei habe ich sehr günstige Resultate erhalten.

Nach einigen Versuchen, die in Zukunft in meinem Laboratorium weiter fortgesetzt werden sollen, ist diese Lösung sehr brauchbar, um organische Körper in andere Verbindungen umzusetzen. Wie ich schon früher gemeinschaftlich mit W. Wolf gefunden habe, geben manche Stickstoffverbindungen bei der Behandlung mit der bromirten Lösung von unterchlorigsaurem Natron nicht den ganzen Stickstoff, aber bestimmte Bruchtheile davon aus. Demnach lässt sich mit Hülfe dieses Mittels in manchen Fällen die Frage entscheiden, ob alle Stickstoff-

äquivalente gleichartig oder ungleichartig an der Zusammensetzung eines Körpers Theil nehmen oder nicht.

Für solche Fälle wird sich die Lösung von unterbromigsurem Baryt, so weit meine Erfahrungen reichen, noch besser anwenden lassen, als die von bromirtem unterchlorigsurem Natron. Ich empfehle dieses Reagens daher zur allgemeinen Anwendung im Gebiete der reinen Chemie, es wird ohne Zweifel Producte liefern, welche den durch unterchlorige Säure erzeugten analog sind, und sich sowohl auf stickstoffhaltige, wie stickstofffreie Körper anwenden lassen.

Vorläufig beschränke ich mich darauf, hier mitzuthellen, dass mein älteres azotometrisches Verfahren der Ammoniakbestimmung durch Anwendung des unterbromigsuren Baryts eine wesentliche Verbesserung erfahren hat.

Zur Aufnahme der Lösung und der auf Ammoniak zu untersuchenden Flüssigkeit, dienen weithalsige Glasflaschen, in deren Mitte eine verticale Scheidewand eingeschmolzen ist, welche den inneren Raum der Flasche in zwei Zellen theilt. Die eine Zelle fasst die Lösung des unterbromigsuren Baryts, die andere die Ammoniaksalzlösung.

Man verschliesst die Mündung mittels eines Kautschuckstöpsels, der zwei Durchbohrungen hat. Durch die eine geht ein Thermometer ins Innere des Gefässes, durch die andere ein weites Gasleitungsrohr, das, wenn man will, durch einen Glashahn abgeschlossen werden kann.

Man vereinigt darauf die beiden Flüssigkeiten in der Flasche durch Zusammenschütteln, öffnet den Glashahn, und lässt das Gas in eine U-Rohrvorrichtung übertreten, um es zu messen.

Die Specialangaben über die Einrichtung eines solchen verbesserten Apparates, sollen seiner Zeit am geeigneten Orte erfolgen. Jeder geübte Chemiker weiss sich dieselbe seinen Bedürfnissen selbst anzupassen. Ich gebe daher hier nichts weiter mehr an, als die Bereitung der zersetzenden Lösung. Man verfährt dabei wie folgt:

Man wägt und misst ab:

3 Liter Wasser

100 Cubikcentimeter, ungefähr 300 Gramm, Brom,

900 Gramm Barythydrat.

Von dem Baryt löst man ungefähr 300 Gramm in 1 Liter heissem Wasser, und lässt die Lösung abkühlen, bis sie nur noch lauwarm ist.

Die übrigen 600 Gramm Barythydrat schüttet man feingerieben in 2 Liter Wasser, und giesst unter Umschütteln 100 Cubikcentimeter Brom hinein. Das Brom verschwindet unter der Hand und man erhält, indem man nun sogleich noch die Lösung der 300 Gramm Barythydrat dazufügt, eine gelbe Flüssigkeit, welche beim Mischen mit einem Ammoniaksalz lebhaft Stickgas entwickelt. Beim Gebrauch wirft man in die Zelle, welche die bromirte Lösung aufnimmt, noch einige Gramme

Baryhydrat mit hinein. Ich habe die Lösung noch nicht analysirt, und nehme nur herkömmlich an, dass sie im Wesentlichen unterbromigsauren Baryt enthalte.

Leipzig, den 1. Februar 1870.

Correspondenzen.

28. Ad. Lieben, aus Turin am 19. Januar.

Die Aufgabe, die Sie mir gestellt haben, Ihnen Berichte über die Fortschritte unserer Wissenschaft in Italien zu senden, hat mit Schwierigkeiten eigener Art zu kämpfen, über welche Sie mir gelegentlich dieses ersten Berichtes wohl ein paar Worte gestatten werden.

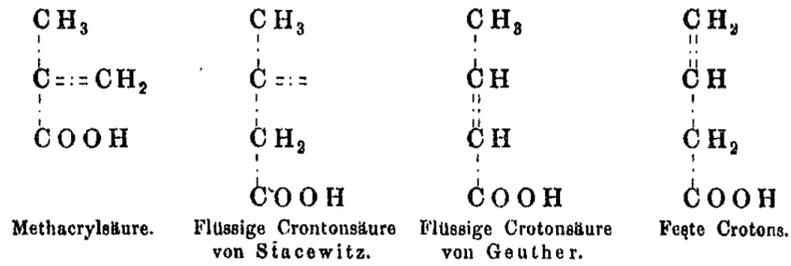
Die politische Vergangenheit Italiens hat dem neugegründeten einheitlichen Staat ein kräftig entwickeltes municipales Leben hinterlassen, das sich nur ungern entschliesst, der Centralisation Opfer zu bringen. Der Regierung bringt dieser Umstand oft Ungelegenheit, dem Lande vielleicht in vieler Hinsicht Nutzen. Der Berichterstatter aber ist übel daran, der vergebens nach einem Centralorgan sucht, das ihm die Fortschritte der Wissenschaft in zugänglicher und übersichtlicher Weise entgegenbringt. Er muss das Wenige, das für ihn verwerthbar ist, aus zahlreichen Akademieschriften und Journalen herauslesen, die keineswegs der Chemie allein gewidmet sind und an deren selbstständigem Fortbestand die Söhne der Guelfen mit einer Hartnäckigkeit festhalten, die einer bessern Sache werth wäre. Die Ausbeute ist leider auch keine reiche. Es mag theils an der Unzulänglichkeit der früher bestehenden Unterrichtsanstalten, theils vielleicht an der grossen politischen Bewegung liegen, die durch das Land geht und Alt und Jung mit in den Strudel reisst, wenn in einem an feinen Köpfen so reichen Lande nicht mehr im Gebiete unserer Wissenschaft geleistet wird, als gegenwärtig der Fall ist. Gewiss darf man bei ruhiger Entwicklung viel von der Zukunft erwarten.

Wie die Dinge sind, muss Ihr Correspondent Ihre Nachsicht in Anspruch nehmen, wenn ihm eine oder die andere in Italien veröffentlichte Arbeit entgeht und wenn seine Berichte minder regelmässig, als es sonst sein könnte, eintreffen.

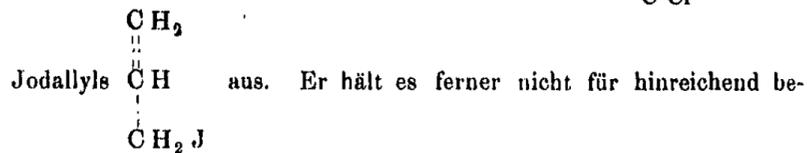
Hr. Paternò (Palermo) hat im Giornale di Scienze Nat. ed Econ. VI. Betrachtungen über die Acrylsäurereihe veröffentlicht. Er glaubt, dass die Körper dieser Gruppe bei der Behandlung mit Kali sich stets an der Stelle spalten, wo eine doppelte Bindung zwischen zwei C statthat*). Als Belege führt er die Spaltung an, welche die

*) Vgl. hierzu S. Marasse, diese Berichte II, 359.

ihrer Constitution nach bestbekannten Glieder der Reihe, die Methacrylsäure, Methylcrotonsäure und Aethylcrotonsäure, deren rationelle Formeln er discutirt, in der angeführten Reaction erleiden. Auch die Zimmtsäure verhält sich dem hypothetischen Gesetz entsprechend. Er bespricht dann ausführlicher die Crotonsäuren und meint, man müsse gegenwärtig vier isomere Säuren $C_4H_6O_2$ unterscheiden, denen er folgende Structurformeln beilegt:

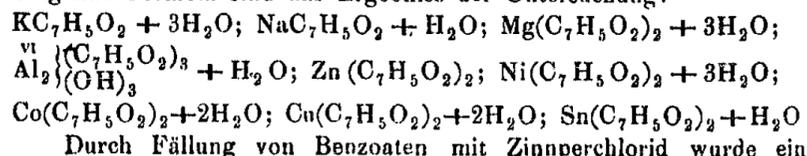


Bei Aufstellung dieser Formeln geht der Verfasser von der gewöhnlich angenommenen Constitution des Chloracetens $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ und des



wiesen, dass die feste Crotonsäure, die von Will und Körner mittelst aus myronsaurem Kali dargestellten Cyanallys, von Claus aus künstlichem Cyanallyl, von Geuther aus der bei 94° schmelzenden Monochlorcrotonsäure, von Wislicenus aus β Oxybuttersäure, von Kekulé einerseits, vom Verfasser in Gemeinschaft mit Amato andererseits, indirect aus Acetaldehyd erhalten wurde, derselbe Körper sei. Wenn man aber Identität annimmt, so könne nur die oben angeführte Formel die Constitution dieses Körpers ausdrücken. Die von Schlippe aus Crotonigium erhaltene Säure dürfte wohl mit der flüssigen Crotonsäure Geuther's identisch sein.

Hr. Fausto Sestini (Forli) hat in seinem Laboratorium benzoesaure Salze, namentlich in Bezug auf den Krystallwassergehalt untersuchen lassen (Bulletino farmaceutico IX, 1869). Die Darstellung geschah meist entweder durch Sättigung der freien Benzoesäure oder durch doppelte Zersetzung von benzoesaurem Baryt mit einem Sulfat. Folgende Formeln sind das Ergebniss der Untersuchung:



Durch Fällung von Benzoaten mit Zinnperchlorid wurde ein

weisser Niederschlag erhalten, dessen Zusammensetzung Hr. Sestini durch $(\text{SnO}_4\text{H}_4)_9(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2) + 9\text{H}_2\text{O}$ ausdrückt.

In einer gemeinschaftlich mit Rossi ausgeführten, in den Compt. rend. LXVIII, S. 1561 veröffentlichten Arbeit hat Ihr Berichterstatter den bis dahin unbekannt normalen primären Butylalkohol aus Gährungsbuttersäure dargestellt. Die Mittheilung schliesst mit der Ankündigung ähnlicher für den Propylalkohol erhaltenen Resultate und mit der Bemerkung, dass die angewandte Methode zur Darstellung der normalen Alkohole eine allgemeine sei.

Hr. A. Rossi hat nun in meinem Laboratorium seine Arbeit über den Propylalkohol beendet. Die Darstellung geschah genau in derselben Weise wie oben die des Butylalkohols. Ein Gemenge von propionsaurem mit ameisensaurem Kalk lieferte bei der trocknen Destillation den Propionaldehyd, der hierauf durch gleichzeitige Einwirkung von Natriumamalgam und Schwefelsäure in Propylalkohol verwandelt wurde. Der Propylalkohol ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar und siedet bei $96-97^\circ$. Bei der Oxydation liefert er Propionsäure. Brompropyl siedet bei $70-71^\circ$, Jodpropyl bei 102° , Propylacetat bei 100° , Propionaldehyd bei $49-50^\circ$. Auch Cyanpropyl wurde dargestellt und nachgewiesen, dass es mit Kali Gährungsbuttersäure liefert.

Es ist kein Zweifel, dass dieser aus Aethylalkohol, Cyanäthyl, Propionsäure dargestellte Alkohol normaler Propylalkohol ist. Dennoch glaube ich nicht, dass man ihn ohne weiteres als identisch mit Gährungspropylalkohol betrachten darf. Letzterer ist nämlich nach Chancel optisch activ, der synthetisch erhaltene ist es höchst wahrscheinlich nicht. Dieser Unterschied mag vielleicht die Ursache der verschiedenen Eigenschaften sein, welche Chancel und Rossi am Propionaldehyd beobachtet haben.

29. V. von Richter, aus St. Petersburg, den 10./22. Januar.

Aus den Sitzungen der Chemischen Gesellschaft vom 4./16. December 1869 und vom 8./20 Januar 1870 habe ich Ihnen folgende Mittheilungen zu machen.

H. A. Butlerow hat das bei Electrolyse der Valeriansäure entstehende Butylen einer nähern Prüfung unterzogen. Die Valeriansäure war durch Oxydation von käuflichem Amylalkohol gewonnen. Das Butylen wurde in concentrirte Jodwasserstoffsäure geleitet. Das gebildete Jodür fing bei gegen 101° zu sieden an; die geringe Menge desselben gestattete keine Fractionirung. In Berücksichtigung der leichten Zersetzbarkeit des Trimethylcarbinjodür's wurde das rohe Jodür direct mit wässrigem Silberoxyd in der Kälte behandelt. Die

wässrige Lösung wurde abdestillirt und daraus Trimethylcarbinol ab-
geschieden. Es ist demnach in dem durch Electrolyse der Valerian-
säure gewonnene Butylen, neben andern Producten, auch das Butylen

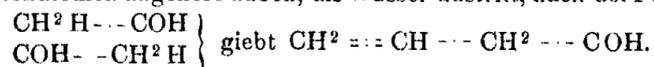
$$\left. \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \right\} \text{C} = \text{CH}^2$$
 enthalten. Es steht dieses Resultat in voller Ueber-
einstimmung mit der Structur und den Umsetzungen des gew. Amyl-
alkohols, der Valeriansäure und des Gährungsbutylalkohols.

H. F. Vred en hat durch Einwirkung von Brom auf Bernstein-
säureanhydrid bei 140° das gebromte Anhydrid $\text{C}^4\text{H}^2\text{Br}^2\text{O}^3$ erhalten,
welches aus Wasser in zugespitzten Prismen krystallisirt. Das Bern-
steinsäureanhydrid wird am Besten durch Einwirkung von PCl^5 auf
Bernsteinsäure (2 Mol.) gewonnen; es schmolz bei 118—120°.

G. M. Lwow entwickelte die Structur der isomeren Crotonsäuren.
Nach der jetzt geltenden Structurtheorie sind für die Crotonsäuren
folgende 3 Isomerien möglich.

- 1) $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$. 2) $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2\text{H}$.
3) $\text{CH}^2 = \text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array} \right.$

Der von Frankl and und Duppa dargestellten Methacrylsäure
kommt die Formel 3 zu. Die feste Crotonsäure muss, da sie aus dem
Cyanallyl erhalten wird, ihrer Bildungsweise gemäss die Formel 2
haben. Da nun dieselbe feste Crotonsäure ebenfalls aus Crotonaldehyd
entsteht, glaubt Hr. Lwow, dass die Condensation des Aldehyds, nicht
wie es Kekulé annimmt (diese Ber. 1869, 367), stattfindet, sondern
dass der Sauerstoff mit 2 Wasserstoffatomen, die zwei verschiedenen
Kohlenstoffatomen angehört haben, als Wasser austritt, nach der Formel:



Ihr Correspondent bemerkte hierzu, dass, da die Condensation
des Acetons zu Mesitylen unfehlbar in der von Baeyer und Kekulé
angenommenen Weise vor sich geht, es sehr wahrscheinlich sei, dass
die Condensation des Aldehyds in derselben Weise stattfindet, — dass
alsdann die Constitution der festen Crotonsäure, wie es Kekulé an-
nehme, durch die Formel 2 ausgedrückt würde. Bei der Bildung der
festen Crotonsäure aus Cyanallyl müsse man eine Umlagerung der
Atome annehmen. Leider ist für die feste Crotonsäure kein Schmelz-
versuch mit Kalihydrat angestellt worden, wodurch ihre Constitution
sofort aufgeklärt wäre. Falls sie hierbei in Essigsäure zerfiel, wäre
ihre Constitution nach der Formel 2 bewiesen.

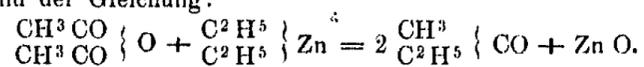
H. Alex. Sayzeff hatte aus Kasan Mittheilungen über Unter-
suchungen der HH. M. Sayzeff und A. Samosadsky eingesandt.

Alex. Sayzeff hatte durch Einwirkung von Jodaethyl auf Natrium-
amylmercaptid ein Aethylamylsulfür $\left. \begin{array}{l} \text{C}^5\text{H}^{11} \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \right\} \text{S}$ erhalten, welches bei

158—159° siedete (Ann. 139, pag. 361). Da Carius durch Einwirkung von Disulfophosphorsäureaethyläther auf Amylalkohol ein Aethylamylsulfür erhalten hat, welches bei 130—135° siedet (Ann. 110, p. 31.); ferner Linnemann (Ann. 110, p. 61) durch Wechselwirkung von Jodamyl, Schwefelkalium und absolutem Alkohol, ebenfalls bei 130—140° siedendes $\left. \begin{matrix} \text{C}^5 \text{H}^{11} \\ \text{C}^2 \text{H}^5 \end{matrix} \right\} \text{S}$ dargestellt hat, — so hielt Hr. M.

Sayzeff dafür, dass hier eine Isomerie vorliegen könnte, die auf einer Verschiedenheit der zwei Affinitäten des Schwefels beruhe. Um dieses zu entscheiden, reagierte Hr. S. mit $\text{C}^5 \text{H}^{11} \text{Cl}$ auf $\text{C}^2 \text{H}^5 \text{SK}$ und erhielt auf diese Weise Aethylamylsulfür, welches bei 157—159° siedete und beim Oxydiren mit Salpetersäure dasselbe Oxyd gab, wie das Aethylamylsulfür aus $\text{C}^2 \text{H}^5 \text{J}$ und $\text{C}^5 \text{H}^{11} \text{SK}$. Es ist hiermit die Gleichheit der beiden Affinitäten des Schwefels bewiesen und die Angaben von Carius und Linnemann wären zu bestätigen. Es könnte möglicherweise eine Isomerie vorliegen, die auf einer Verschiedenheit der Amylradicale beruht.

Hr. M. Sayzeff versuchte ferner durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Essigsäureanhydrid, Methylaethylketon zu erhalten, entsprechend der Gleichung:



Directe Einwirkung von Zinkaethyl gab wegen der Heftigkeit der Reaction nicht das gewünschte Resultat. Ein Gemenge von Jodaethyl und Essigsäureanhydrid wurde allmählig zu gepulvertem Zinknatrium gefügt und 30 Stunden damit stehen gelassen. Darauf wurde mit Wasser verdünnt und destillirt. Das bis 100° siedende Product, mit saurem, schwefligsaurem Kali geschüttelt, und die Krystallmasse mit Sodalösung zersetzt, ergab Methylaethylketon, welches bei 77—80° siedete. Auf dieselbe Weise erhielt Hr. S. vermittelst Jodmethyl gewöhnliches Aceton $\text{C}^3 \text{H}^6 \text{O}$. Hr. M. Sayzeff beabsichtigt auf gleiche Weise Methylisopropylketon darzustellen.

G. A. Samosadsky hat versucht, entsprechend der Darstellung von $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{Cl}^3$ durch Hübner, durch Einwirkung von PBr^5 auf Bromäethyl die Verbindung $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{Br}^3$ zu gewinnen. Er erhielt jedoch bei dieser Reaction nur HBr , PBr^3 und gebromtes Bromacetyl, welches mit Wasser Bromessigsäure gab. Bei Wiederholung der Untersuchung von Hübner, Einwirkung von PCl^5 auf Chloracetyl, wurde nie $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{Cl}^3$ erhalten, sondern stets nur gechlortes Chloracetyl und daraus Chloressigsäure.

Die HH. A. Engelhardt und P. Latschinow haben die Veränderung verfolgt, welche das Phenol durch allmählichen Eintritt von NO^2 erleidet, wobei der alkoholische Charakter desselben in den säureartigen übergeht. Die Einwirkung von PCl^5 auf die zwei Nitrophenole

ist analog derjenigen auf das Phenol. Es wurden so zwei isomere Phosphorsäureaether der Nitrophenole erhalten $(C^6H^4.NO^2)^3PO^4$. Der Aether des flüchtigen Nitrophenols ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Aus heissem Xylol krystallisirt er in concentrisch gruppirten Nadeln, die bei 126^0 schmelzen. Der Phosphorsäureaether des Orthonitrophenols krystallisirt aus heissem Alkohol in Schuppen, die bei 148^0 schmelzen. Neben diesen Aethern bildet sich in geringer Menge Chlornitrobenzol, das jedoch nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnte.

Anders ist die Wirkung von PCl^5 auf Dinitrophenol. Man erhält Chlordinitrobenzol $C^6H^3(NO^2)^2Cl$, das leicht in Aether löslich ist, gut krystallisirt und bei 30^0 schmilzt; sp. Gew. 1,7 bei 18^0 . Es scheint identisch zu sein mit dem von Jungfleisch durch Nitriren von Chlorphenol erhaltenen Chlordinitrobenzol. Beim Kochen mit einer Lösung von Soda wird es in Dinitrophenol verwandelt.

Durch Einwirkung von PCl^5 auf Picrinsäure haben E. und L. reines Chlortrinitrobenzol dargestellt. Es krystallisirt in sechsseitigen bernsteingelben Blättchen, die bei 82^0 schmelzen. Durch Kochen mit Wasser geht es in Pikrinsäure über.

Die HH. F. Beilstein und A. Kuhlberg hatten durch Nitriren von Acetoluid (aus festem Nitrotoluol) Orthonitro(para)toluidin erhalten (Correspond. vom 21. Nov.). Nach der Methode von Griess stellten sie daraus Orthonitrotoluol dar, welches in einer Kältemischung erstarrt, bei $+16^0$ schmilzt und bei 227^0 siedet. Durch Oxydation giebt es Orthonitrobenzoësäure. Durch Reduction des Orthonitrotoluols wurde Orthotoluidin erhalten, welches nicht erstarrt, bei 197^0 siedet und mit Chlorkalk eine Färbung giebt. Das Acetorthotoluid ist schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich, krystallisirt in feinen Nadeln und siedet unzersetzt bei 304^0 . 1000 Thl. Wasser von 14^0 lösen davon 4,4 Theile.

Hr. E. Wroblewsky hat durch Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaures Orthobromparatoluidin die Diazoverbindung dargestellt und daraus mittelst HJ Parajodorthobromtoluol gewonnen, welches bei 256^0 siedet. Durch Einwirkung von Brom auf Acetoluidin hat er dasselbe Dibromtoluidin erhalten, welches durch directes Bromiren des Toluidins entsteht.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaures α -Chlortoluidin (aus α -Nitrochlortoluol, s. vorige Correspond.) hat Hr. W. salpetersaures Diazochlortoluol dargestellt. Dieses wurde in das schwefelsaure Salz übergeführt und mit Alkohol gekocht, um ein Chlortoluol zu erhalten. Die Reaction verläuft jedoch hier anders als gewöhn-

lich. Es wurde α -Methylchlorphenetol $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ Cl \\ O.C^2H^5 \end{cases}$ erhalten,

das bei 210—220° siedete; specif. Gewicht 1,127 bei 19°,5. Aus dem β -Chlortoluidin wurde auf dieselbe Weise β -Methylchlorphenetol erhalten, das bei 210—220° siedet; specif. Gew. 1,131 bei 19°.

Durch Zersetzung der zwei Diazochlortoluole mit HJ wurden zwei Jodchlortoluole erhalten. Das aus der β -Verbindung krystallisirt bei + 10°, siedet bei 240°; specif. Gewicht 1,770 bei 19,5°. Dasjenige aus dem α -Diazochlortoluol erstarrt nicht bei — 14° und siedet bei 242—243°; sp. Gewicht 1,716 bei 17°.

30. C. Friedel aus Paris, den 27. Januar.

Sitzung der Akademie vom 10. Januar.

Herr Fremy theilt Untersuchungen über die salpetrige Säure mit. Nachdem er an einige bekannte Eigenschaften der salpetrigen Säure erinnert hat, u. a. an die, sich in einer grossen Menge kalten Wassers ohne Zersetzung zu lösen, giebt er an, dass pulvrige Substanzen, wie Sand, Gips, Kohle, sofort unter Bildung von Salpetersäure und Abgabe von Stickstoffbioxyd die Auflösung zersetzen. — Als er die bald oxydirenden, bald reducirenden Wirkungen der salpetrigen Säure studirte, hat er u. a. gefunden, dass bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf diese Säure und auf Bleikammerkrystalle, Stickstoffbioxyd und selbst Stickstoffprotoxyd entsteht. Die letztere Reaction tritt ein, wenn man Lösungen von schwefliger Säure und salpetriger Säure mischt und erwärmt.

Hr. Fremy meint, dass man aus diesem Umstande den Verlust an Salpetersäure erklären kann, welcher in der Schwefelsäurefabrikation stattfindet.

Der Ueberschuss von schwefliger Säure zerlegt die Bleikammerkrystalle unter Abgabe von Stickstoffbioxyd, die salpetrige Säure und selbst die Salpetersäure in der Wärme in Stickstoffprotoxyd, das verloren geht. Die Gegenwart von Stickstoffprotoxyd in den Bleikammern ist übrigens schon angegeben worden.

Hr. Fremy hat ferner auf Salpetersäure und salpetrige Säure in wässriger Lösung Natriumamalgam einwirken lassen. Er hat dabei einen Körper erhalten, der übermangansaures Kalium reducirt, was die Nitrite der Alkalien nicht thun; der Körper reducirt in der Kälte die Salze von Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer; mit Alkalien erhitzt, giebt er Ammoniak und Stickstoffprotoxyd ab.

Es sind das Eigenschaften, die, wie es mir scheint, dem Hydroxylamin von Hrn. Lossen zukommen, welches überdies unter den Bedingungen, unter welchen Hr. Fremy gearbeitet hat, entstehen muss. Dies Zusammentreffen muss der Aufmerksamkeit des gelehrten Chemikers entgangen sein.

Hr. Fremy hat ausserdem die Bemerkung gemacht, dass bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf arsenige Säure ebenfalls ein stark reducirender Körper gebildet wird, der aber weniger beständig ist, als der vorhergehende. Er ist löslich in Wasser, aber seine farblose Lösung zersetzt sich freiwillig, indem sie zuvor braun wird und dann festen schwarzen Arsenwasserstoff bildet.

Nach diesen Eigenschaften scheint es ziemlich wahrscheinlich, dass diese Arsenverbindung dem Hydroxylamin entspricht.

Die HH. Riche und Champion sind dahin gelangt, Tamtams herzustellen, welche genau den Klang der orientalischen Instrumente besitzen, indem sie aus einer Legirung von 78 $\frac{1}{2}$ Kupfer und 22 $\frac{1}{2}$ Zinn gegossene, 23 Mm. starke Platten walzten und mit dem Hammer bearbeiteten. Die gebrauchte Legirung ist in der Kälte äusserst spröde.

Die HH. Odet und Vignon haben, als sie bei der Darstellung von Salpetersäureanhydrid so verfahren, wie Hr. Deville angegeben hat, wie sich erwarten liess, das Chlorid des Nitryls ClNO^2 erhalten.

Hr. Boillot hat Schwefelwasserstoff erhalten, als er den Inductionsfunken über die Oberfläche von Schwefel schlagen liess, der sich in einer Wasserstoffatmosphäre über Wasser befand.

Hr. Schlösing veröffentlicht eine Abhandlung über Wasseranalysen von in dem Ackerboden enthaltenen Wässern; die Arbeit lässt sich nicht in kurzer Fassung wiedergeben.

Sitzung vom 17. Januar.

In einer Vorlesung über seine allgemeine Theorie der chemischen Action greift Hr. Maumené mit Lebhaftigkeit alle heutigen Chemiker an und beruft sich dabei auf das Urtheil der Nachwelt, die, wie er meint, die volle Wichtigkeit der Theorie anerkennen wird, welche er vergeblich den durch eingewurzelte Vorurtheile verblendeten Atomisten bietet.

Hr. Gaiffe legt der Academie Gegenstände vor, welche er nach dem Verfahren von Isaac Adams mit Nickel überzogen hat. Das, was bei der galvanischen Ablagerung des Nickels besonders wichtig erscheint, ist nach Hrn. Adams die Anwendung von Salzen, welche gar keine alkalischen Metalle enthalten. Das Chlorür und das Doppelsulfat von Ammoniak und Nickel geben ausgezeichnete Resultate.

Hr. Wüllner antwortet Hrn. Dubrunfaut, indem er zahlreiche Einzelheiten über die Umstände vorlegt, unter welchen er die vielfachen Spectren des Wasserstoffs, Sauerstoffs u. s. w. beobachtet hat. Es lässt sich daraus schliessen, dass die Einwürfe des Hrn. Dubrunfaut bezüglich auf die Unreinheit der Gase unbegründet sind.

Hr. Rossi hat normalen Propylalkohol dargestellt, was, nach den Versuchen von Siersch, ein um so grösseres Interesse bietet. Er verwandelte das Cyanür des Aethyls in Propionsäure, letztere nach

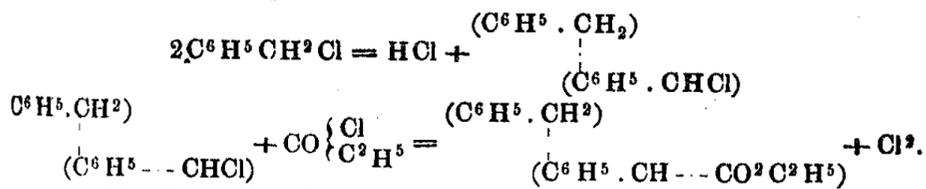
der Methode von Piria in den Aldehyd und diesen durch Wasserstoffeinwirkung in den Alkohol. Der Propylaldehyd ist löslich in Wasser, aber nicht in jedem Verhältniss, er siedet bei 49° bei einem Druck von 740 Mm.; sein sp. Gewicht ist = 0,804 bei 17° . Er oxydirt sich leicht an der Luft und reducirt eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber unter Bildung eines Silberspiegels. Mit saurem schwefligsaurem Natrium versetzt, erwärmt er sich, aber ohne, selbst in der Kälte, Krystalle abzuschleiden. Kalilauge zersetzt ihn gänzlich, aber ohne ihn zu verharzen.

Der Verfasser beschreibt ausserdem den Propylalkohol und den bromwasserstoffsäuren, jodwasserstoffsäuren, essigsäuren, cyanwasserstoffsäuren Aether desselben. Aus letzterem wurde Buttersäure dargestellt, die in allen Punkten mit der durch Gährung erhaltenen Buttersäure identisch zu sein scheint.

Sitzung der Chemischen Gesellschaft vom 21. Januar.

Hr. Personne und Terreil theilen Arbeiten mit, über welche schon berichtet ist.

Hr. Wurtz hat, als er Natriumamalgam auf Benzylchlorür und Chlorkohlensäureaether einwirken liess, nicht α Toluylsäure erhalten, sondern den Aether einer Säure von der Zusammensetzung $C^{15}H^{14}O^2$; diese Säure ist in heissem Wasser löslich, in kaltem wenig, sehr löslich in Aether und Alkohol, aus welchem sie in feinen Nadeln krystallisirt. Sie schmilzt bei 84° . Der grösste Theil der Salze krystallisirt nicht; die Salze von Zink, Kupfer, Blei, Silber sind unlöslich. Das Bleisalz schmilzt bei 145° . Die Barium-, Natrium-, Calcium-, Kalium-Salze sind löslich. Das Kalksalz; mit seinem Gewicht an Aetzkalk der trockenen Destillation unterworfen, giebt zwei Producte: Dibenzyl und Stilben. — Man kann annehmen, dass sich durch Abspaltung von HCl aus zwei Moleculen Benzylchlorür zuerst gechlortes Dibenzyl bildet und dass der Chlorkohlensäureaether in Gegenwart von Natrium auf die Verbindung einwirkt, wie er es beim Brombenzol thut:



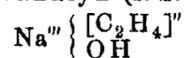
Man kann diese Säure Dibenzylcarbonsäure nennen.

31. R. Gerstl, aus London am 31. Januar.

In einer Notiz im vorigen Jahrgange dieser Berichte*) erklärt Dr. Wanklyn das Natrium für ein dreiwertiges Metall. In einer jüngst erschienenen Publikation versucht der Verfasser seine Gründe für die neue Anschauungsweise in präziser, bündiger Weise darzulegen. Es liegt kein realer Grund vor, sagt Dr. Wanklyn, dem Natrium eine einwertige Funktion zuzuweisen, bis jetzt wurde noch von keiner einzigen Natriumverbindung die Dampfdichte bestimmt. Dr. Wanklyn erwartet, dass, wenn die Dichte des Kochsalzdampfes eines Tages bestimmt werden wird, man in der Volumeinheit des Dampfes zwei Atome Chlor finden wird; dass bei Einwirkung von Natrium auf Wasser Hydrogen frei wird; dass zwischen Natriumsalzen und den Salzen anderer Metalle eine Doppelzersetzung stattfindet, spricht nicht mehr für die Ansicht, der zufolge Na einwertig ist, als für jede andere. Hingegen haben Dr. Wanklyn's Untersuchungen die Mehrwertigkeit deutlich erkennen lassen. Keine chemische Verbindung ist bekannt, die solch grosse Neigung hätte, Doppelverbindungen einzugehen, wie Natriumäthyl. Mit HCl, C₂H₃OCl, H₂S und C₂H₆O bildet es Doppelverbindungen. Diese Tendenz für Doppelverbindungen wird allgemein betrachtet als das Kriterium der Mehrwertigkeit. Sauerstoff wurde als zweiwertig angenommen, weil Doppeloxyde der Alkoholradicale, aber keine Doppelchloride derselben existiren. Dr. Wanklyn giebt in seinem Aufsätze eine Liste von Verbindungen, deren Formeln die Dreiwertigkeit des Natriums ganz deutlich ersichtlich machen. Hier nur wenige Beispiele:

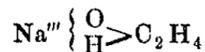
- 1) Doppelverbindung von Natriumäthyl und Zinkäthyl $\text{Na}''' \left\{ \begin{array}{l} \text{Zn C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$
- 2) Natriumäthyl $\text{Na}''' \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{C}_2\text{H}_4$
- 3) Doppelverbindung von Natriumäthyl und Salzsäure $\text{Na}''' \left\{ \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} \right.$
- 4) Essigsäures Aethylen-Natrium $\text{Na}''' \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \right.$

Anfänglich schrieb Wanklyn (s. S. 65 des II. Jahrg. d. Ber.)



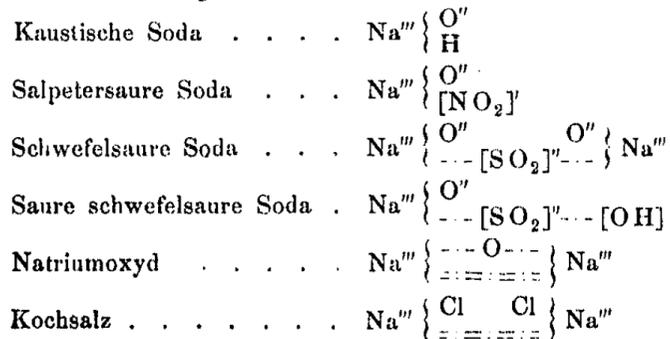
für Natriumäthyl, wobei zwei Drittel des Na gesättigt würden durch Aethylen, das letzte Drittel durch Hydroxyl; nun aber nimmt er an, dass je ein Drittel des Na gesättigt werden durch bezüglich Aethylen, Sauerstoff und Wasserstoff und schreibt demnach die Formel

*) Berichte II. S. 64.



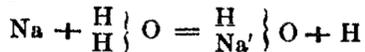
für das Natriumäthyl. Immerhin blieb Na hier dreiwertig. Allein Wanklyn ist vollkommen bereit anzunehmen, dass Natrium auch fünfwerthig sein könne, wie z. B. im salzsauren Natriumäthyl.

Bisher hatten wir es mit den organischen Verbindungen des Natriums zu thun. Was soll denn aber mit den wohlbekanntem unorganischen Verbindungen des Metalles geschehen? Dr. Wanklyn hat nicht gewartet, bis diese Frage von Aussen her käme, sondern hat es bereits unternommen, auch diese Verbindungen in die Mehrwerthigkeitstheorie einzuschliessen. Aus der längeren Liste von Verbindungen will ich bloß die folgenden auführen:

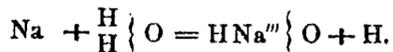


Ich brauche wohl nicht weitere Beispiele vorzubringen; die angeführten Formeln genügen, Hrn. Wanklyn's Idee klar vorzustellen. Fragen wir nun, welches die Thatsachen sind, auf die die neue Theorie sich basirt, so citirt der Verfasser ausser den gelegentlich der organischen Natriumverbindungen gegebenen Gründen noch die folgenden Umstände als entscheidend für seine Ansicht.

Es ist bekannt, welche Menge von Wärme entwickelt wird, wenn Natrium mit dem Sauerstoff eines Wassermolecüls sich verbindet; die gegenwärtig für orthodox geltende Theorie drückt diesen Vorgang durch die Gleichung



aus, während Dr. Wanklyn diesen Process so darstellt:

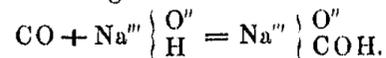


In der letzteren Gleichung sehen wir Natrium zweimal so viel chemische Arbeit verrichten, als in der ersten, es verdrängt nämlich nicht bloß ein Wasserstoffatom, sondern alle beide, und nachher verbindet es sich mit dem zweiten. Die Beobachtung bestätigt die theoretische Ausdrucksweise.

Schreibt man kaustische Soda nach dem Wassertypus, so wird

man zur Frage gedrängt, warum diese Verbindung sich so energisch in allen Reactionen erweist, während Alkohol ziemlich indifferent erscheint? Die Wanklyn'sche Notation giebt auf den ersten Blick genügende Erklärung. Der neuen Schreibweise zufolge besteht ein Drittel der kaustischen Soda aus Natriumwasserstoff und ist deshalb mit solch gewaltiger Energie begabt.

Berthelot's Synthese des ameisensauren Natrons ist in vollster Harmonie mit der Gleichung nach der neuen Theorie:



Noch ein oder zwei weitere Gründe werden vom Verfasser gegeben, doch ich denke in den vorstehenden die wichtigsten berichtet zu haben, und ich will schliessen, indem ich die Pointe von Dr. Wanklyn's Aufsatz hervorhebe: Natrium ist ein mehrwerthiges Metall, dessen Repräsentant nicht der Wasserstoff, sondern der Stickstoff ist.

Die gelehrten Gesellschaften haben wieder einmal eine geringe Ausbeute geliefert. In der Chemical Society wurde eine Notiz über die Absorption von gemischten Dämpfen durch Kohle, von John Hunter, und eine Mittheilung über Oxydation des Eisens von Crace Calvert verlesen. Hunter hat vor einiger Zeit die Resultate veröffentlicht (Journal of the Chem. Soc. Mag. 1868), die er bei Absorption von gemischten Dämpfen durch Kohle erhalten. Der Verfasser fand, dass die Menge des absorbirten Dampfes zunahm, wenn die Mischung eine Temperatur besass, bei welcher einer der Dämpfe seinem Condensationspunkte nahe war, und er erklärt gegenwärtig diese Erscheinung durch die Annahme, dass in dem erwähnten Experimente derjenige Dampf, der seinem Condensationspunkte am nächsten ist, zuerst absorbirt würde und dieser in den Poren der Kohle nun verdichtete Dampf bei der Absorption des andern Dampfes behülflich wäre. Es findet dieser Ansicht nach ein Aufeinanderfolgen von Condensationen statt, und der Verfasser fand dieselbe besonders gut illustrirt, wenn er mit einer Mischung von Wasserdampf und Ammoniakgas — erhalten durch Erhitzen einer wässerigen Ammoniaklösung von 0.88 spec. Gew. — operirte, in welchem Falle die absorbirte Menge eine viel grössere ist, als die Summe der Volume wäre, wenn der Dampf und das Gas separirt aufgenommen würden.

In der Mittheilung über die Zusammensetzung des Eisenrostes berichtete Calvert, dass er in einem Specimen von Nord-Wales die folgenden Bestandtheile gefunden:

Eisenoxyd	92.900,
Eisenoxydul	6.177,
Kohlensaures Eisenoxyd	0.617,
Kohlensaurer Kalk	0.295,
Kieselsäure	0.121,
Ammoniak	Spuren.

Das Ergebniss dieser Analyse hat den Verfasser veranlasst, zu untersuchen, welcher Bestandtheil der Atmosphäre wohl eigentlich die Bildung des Rostes herbeiführt. Zu diesem Zwecke wurden metallisch-blanke Stäbchen von Eisen und von Stahl in Röhren gebracht, welche bezüglich mit Sauerstoff, Sauerstoff und Kohlensäure, Sauerstoff und Feuchtigkeit u. s. w. gefüllt wurden. Das Füllen geschah anfänglich über Quecksilber; doch bewies sich diese Methode als unbrauchbar, insofern stets einige Quecksilberkügelchen an den Stäbchen hängen blieben, wonach dann ein galvanischer Strom erzeugt wurde, welcher natürlich eine rasche Oxydation einleitete. Diesen Uebelstand zu vermeiden, wurden die Röhren einfach mittelst Verdrängung der atmosphärischen Luft durch die betreffenden Gase gefüllt. Das Endresultat einer Reihe von vielfach variirten Experimenten war die Beobachtung, dass die Oxydation der Metallstäbchen am schnellsten und vollständigsten von statten ging in einer feuchten Gasmischung von Sauerstoff und Kohlensäure. In feuchtem Sauerstoff ergibt sich nur eine sehr geringe Rostbildung und in feuchtem Sauerstoff, dem Spuren von Ammoniak beigemischt wurden, findet ganz und gar keine Oxydation statt. Aus all seinen Beobachtungen glaubt der Autor deduciren zu können, dass die Kohlensäure der Luft es ist, welche den Anstoss zum Rosten des Eisens giebt. In einem Versuche, wo Eisen in mit Sauerstoff imprägnirtes Wasser gestellt wurde, fand Calvert, dass die Oxydation auf Kosten des O des Wassers geschieht, das Vorkommen von Wasserstoffgas bewies dies.

In der Royal Institution hielt Dr. Odling einen Vortrag über Graham und dessen wissenschaftliches Wirken. Nach der überaus schönen Rede von Prof. Hofmann, welche in hiesigen gelehrten und aussergelehrten Kreisen volle Würdigung erfahren hat, kann ich Ihnen aus Dr. Odling's Skizze nichts Neues mittheilen. Die Aufzählung der bedeutenden Arbeiten Graham's begleitete der Vortragende mit einigen gut gewählten und noch besser ausgeführten Experimenten. Die Abscheidung von Wasserstoff aus Leuchtgas mittelst rothglühenden Platins erscheint interessant, auch wenn man das Phänomen wiederholt gesehen hat.

Nächste Sitzung: Montag, den 14. Februar.
Vor derselben, präcise 7 Uhr: Ausserordentliche General-
Versammlung zur Beschlussnahme über den vorliegenden An-
trag auf Abänderung der Statuten (cf. „Berichte“ II. S. 788).

Für die Sitzung ist angekündigt:

- 1) O. Liebreich: Ueber das Süwern'sche Desinfections-
Verfahren.
 - 2) V. Meyer: Ueber Synthese aromatischer Säuren.
-

Berichtigungen

im Jahrg. II, No. 19:

Seite 695, Zeile 7 lies
 $\infty \text{ P } \infty$ statt $\infty \text{ P } \infty$.

im Jahrg. III, No. 1:

Seite 5 Zeile 12 lies „nachweis't“ statt „anhäuft“.
- 5 - 25 - „Anwesenheit“ - „Anwendung“.

Ausserordentliche General-Versammlung vom 14. Februar.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Der Antrag, die in der General-Versammlung vom 25. October vor. J. getroffenen Statuten-Veränderungen wieder aufzuheben, wird von dem Präsidenten verlesen. Hr. Wichelhaus spricht für, Hr. Oppenheim gegen den Antrag. Hr. Hofmann erklärt, er sei zwar nicht damit einverstanden, dass der Antrag, die vor kurzer Zeit gefassten Beschlüsse wieder aufzuheben, eingebracht sei, indessen würde er doch, wenn es zur Abstimmung käme, aus sachlichen Gründen dafür stimmen. Hieran anknüpfend, schlägt der Präsident vor, die Abstimmung zu vertagen; ein dahin zielender Antrag wird von Hrn. Liebermann gestellt und von Hrn. Schultzen unterstützt. Der Präsident übergibt Hrn. A. W. Hofmann den Vorsitz, um seinen Vorschlag zu begründen. Die Versammlung beschliesst indessen sofortige Abstimmung und lehnt dabei den Antrag ab.

Sitzung vom 14. Februar.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Auf Anfrage des Präsidenten wird das Protocoll der letzten Sitzung genehmigt.

Es kommen zur Wahl

1) als einheimische Mitglieder

die Herren:

O. A. Oppenheim, Rittergutsbesitzer, Rüdersdorf b. Berlin,	} Berlin,
H. Salkowsky, Dr. phil.	
C. Schmidt, Stud. phil.	
C. Schultz-Sellack, Dr. phil.	

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

A. A. de Aguiar, Professor, Lissabon,
H. Bunte, Dr. phil., Assistent, München,
Ed. Esenbeck, Lehrer, Wunsiedel,
R. Godeffroy, Dr. phil., Assistent, Wien,
H. Goebel, Assistent, Stettin,
C. Grünzweig, München,
O. Hecht, Dr. phil., München,

A. Heerwagen, München,
 Th. Hein, Professor, Troppau,
 C. Heintz, Dr. phil., Assistent, Heidelberg,
 V. Mühlhäuser, Dr. phil., Basel,
 von Planta-Reichenau, Dr. phil., München,
 H. Putz, München,
 D. Savadief, München,
 W. Schlebusch, Dr. phil., Assistent, Freiburg i. B.,
 W. von Schneider, Dr. phil., München,
 J. Schultz, Dr. phil., Braunschweig,
 Franz Schwenzers, München,
 Jos. Székely, Dr. phil., Wien,
 C. Wandel, Bernburg,
 A. Weinberg, Dr. phil., München.

Der Präsident legt einen Brief von Hrn. Kekulé vor, worin derselbe die Wahl zum auswärtigen Vorstandsmitgliede dankend annimmt; ferner ein Schreiben von Hrn. Meusel, worin sich derselbe für die Ernennung zum immerwährenden, nicht zahlenden Mitgliede bedankt.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

1. Felix Hoppe-Seyler. Handbuch der physiologisch und pathologisch-chemischen Analyse für Aerzte und Studierende. Dritte Aufl. Berlin 1870. — Geschenk der Verlagsbuchhandlung von August Hirschwald.
2. Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem. Tom. IV Livr. 3, 4 et 5. — Im Austausch gegen die Berichte der Gesellschaft.
3. Wolcott Gibbs and F. A. Genth. Researches on the Ammonia-Cobalt Bases. Part. I (Geschenk der Verfasser).
4. Wolcott Gibbs. Diverse Separatabzüge von Abhandlungen:
 - a) Researches on the Platinum metals. 4 Abhandlungen.
 - b) Contributions to analytical chemistry. 4 Abhandlungen.
 - c) On the wave lengths of the spectral lines of the elements.
 - d) On the construction of a normal map of the solar spectrum.
 - e) Remarks on the atomic weights of the elements.
 - f) On the theory of the polyacid bases.
 - g) On certain points in the theory of atomicities.
 - h) On the measurement of wave-lengths by the method of comparison.
 - i) On the molecular structure of Uric-Acid and its derivatives. (Geschenke des Verfassers.)

Mittheilungen.

32. A. W. Hofmann: Ueber die Darstellung der Aethylamine im Grossen.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XLII., vorgetragen vom Verf.)

Seit es mir*) gelungen war, die äthylirten Ammoniake mit Hilfe des Brom- oder Jodäthyls darzustellen, hat man mehrfach versucht, diese Agentien durch andere zu ersetzen. Der Gedanke lag nahe, die Brom- und Jodverbindung durch das Chlorid zu ersetzen und es schien für diesen Ersatz einmal die weit grössere Zugänglichkeit des Chlors zu sprechen, dann aber auch das weit niedrigere Atomgewicht des Chlors und schliesslich die grössere Unlöslichkeit des Chlorammoniums in Alkohol, verglichen mit der des entsprechenden Bromids und Jodids, welche eine leichtere und vollständige Scheidung des Ammoniaks von seinen äthylirten Abkömmlingen versprach. Die ersten Versuche über die Einwirkung des Chloräthyls auf das Ammoniak sind von Hrn. Stas**) angestellt worden. Dieser Chemiker beobachtete, dass eine Lösung von Chloräthyl in mit Ammoniak gesättigtem Aether nach längerer Zeit schöne Krystalle von salzsaurem Aethylamin absetzte. Eingehender ist das Verhalten des Chloräthyls zum Ammoniak etwas später von Hrn. C. E. Groves***) in meinem Laboratorium untersucht worden. Derselbe fand, dass sich bei sechs bis siebenstündigem Erhitzen von Chloräthyl mit dem dreifachen Volum starker alkoholischer Ammoniaklösung auf 100° vorzugsweise chlorwasserstoffsäures Aethylamin neben kleinen Mengen chlorwasserstoffsäuren Diäthylamins und Teträthylammoniumchlorids bildet. Es ist mir nicht bekannt geworden, dass diese Versuche seither von Andern wieder aufgenommen worden sind, auch lagen bisher keine Ermittlungen vor, welche die Chemiker hätten voranlassen können, dem Chloräthyl vor dem altbewährten Bromid und Jodid den Vorzug zu geben.

In letzter Zeit war ich genöthigt, zur Fortsetzung meiner Arbeit über das Aethylsenföl eine grössere Menge von Aethylamin zu bereiten. Ein eigenthümliches Zusammentreffen von Umständen hat mich veranlasst, die Darstellung der Aethylbasen durch die Einwirkung des Chloräthyls auf Ammoniak von Neuem zu versuchen.

Die interessanten Beobachtungen des Hrn. O. Liebreich über die physiologischen Wirkungen des Chloralhydrats haben schnell zu einer schwunghaften industriellen Gewinnung dieses merkwürdigen Körpers geführt. Mehrfach ist ja auch dasselbe bereits Gegenstand der Besprechung im Schoosse der Gesellschaft gewesen, und es sind

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXII. S. 159.

***) Stas, Kekulé's Lehrbuch. Bd. I., S. 455.

***) Groves, Chem. Soc. Qu. J. XIII., S. 341.

zumal die Mittheilungen der HH. Martius und Mendelssohn-Bartholdy*), sowie der HH. Müller und Paul**) noch frisch in unserer Erinnerung. Diese betreffen indessen nur die Eigenschaften und die Darstellung des Chlorals. Die gleichzeitig in dieser Fabrikation auftretenden Nebenproducte sind bis jetzt kaum beachtet worden. Ich wurde zuerst von Hrn. Gustav Krümer, der sich ebenfalls eingehend mit der Gewinnung des Chlorals beschäftigt hat, darauf aufmerksam gemacht, dass sich bei der Darstellung dieses Körpers eine ganz erhebliche Quantität von Nebenproducten bildet, welche stets grössere Mengen von Chloräthyl enthalten. Von diesen Nebenproducten und zumal von dem flüchtigeren Antheile derselben, waren während der letzten kalten Tage in der Fabrik des Hrn. E. Schering viele Kilogramme condensirt worden. Durch die Güte der HH. E. Schering und Krümer stand mir eine reichliche Menge dieses interessanten Productes zur Verfügung. Wie ich es erhielt, stellt die Substanz eine farblose, durchsichtige, in Wasser unlösliche und untersinkende Flüssigkeit dar, von so niedrigem Siedepunkte, dass sie schon bei der Berührung mit der Hand ins Kochen kommt. Die reichlich entwickelten Dämpfe sind entzündlich und brennen mit russender grünumrandeter Flamme. Mit eingesenktem Thermometer destillirt, beginnt die Flüssigkeit bei 17—18° zu sieden. Der Siedepunkt steigt langsam auf 30—32°, wo er einige Augenblicke constant wird, dann rasch bis auf 50°, bei welcher Temperatur fast alles übergegangen ist. Setzt man die Destillation noch weiter fort, so ist bei der Temperatur des siedenden Wassers nichts anderes als eine kleine Menge krystallisirter Substanz, ohne Zweifel Chlorkohlenstoff, zurückgeblieben.

Ich war begierig zu erfahren, in wie weit sich dieses Product für die Darstellung der Aethylbasen würde verwerthen lassen. Gleich die ersten Versuche, bei denen ich von Hrn. Fr. Hobrecker mit gewohntem Eifer und Geschick unterstützt worden bin, haben so erfreuliche Resultate ergeben, dass ich nicht umhin kann, die Chemische Gesellschaft schon in der heutigen Sitzung auf diese fast unerschöpfliche Quelle von Material für die Darstellung der äthylirten Ammoniake aufmerksam zu machen, obwohl verschiedene Versuche, welche durch die erwähnte Beobachtung angeregt wurden, noch nicht zum Abschluss gekommen sind.

Zur Erzeugung der Aethylbasen behandelt man die bei der Fabrikation des Chlorals entweichenden, durch geeignete Abkühlung condensirten Nebenproducte mit einer starken Lösung von Ammoniak in Alkohol, in geschlossenen Gefässen bei 100°. Ich habe die Digestion Anfangs in emaillirten Eisengefässen vorgenommen, mich aber später,

*) Martius und Mendelssohn-Bartholdy, Berichte 1869, S. 353.

**) Müller und Paul, Berichte 1869, S. 451.

nachdem ich gefunden hatte, dass das Eisen unter den gedachten Umständen kaum angegriffen wird, eines grossen nicht emaillirten schmiedeeisernen Digestors bedient, dessen Deckplatte aufgeschraubt war, so dass die Flüssigkeiten durch eine kleine leicht verschraubbare Oeffnung eingebracht wurden. Dieselbe Oeffnung diente alsdann auch zur Entleerung der Digestionsproducte. Wässriges Ammoniak wirkt gleichfalls, nur langsamer; auch werden die eisernen Gefässe stark angegriffen. Bei Anwendung wässriger Ammoniak-Lösung lässt sich stets die Bildung einer kleinen Menge Alkohols constatiren. Wahrscheinlich wird indessen auch bei Anwendung alkoholischer Lösungen etwas Alkohol und vielleicht sogar Aether aus dem Chloräthyl erzeugt. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Gemenge von Chloriden sowohl von wässriger als auch von alkoholischer Ammoniaklösung nur äusserst langsam angegriffen.

Nach mehreren Präliminarversuchen zeigte es sich, dass die mir zur Verfügung stehende Mischung von Chloriden bei der Digestion mit dem dreifachen Volum Alkohol von 95 p. C., der bei 0° mit Ammoniak gesättigt war, befriedigende Ergebnisse lieferte. Der Digestor, dessen ich mich bediente, hat eine Capacität von 5 Litern; er wurde mit 500 Cub. Cent. des Chlorids und der entsprechenden Menge alkoholischen Ammoniaks beschickt. Nach einstündigem Erhitzen im Wasserbade war die Reaction vollendet. Das noch immer stark ammoniakalische nur wenig gefärbte Reactions-Product wurde zunächst durch ein Filter von dem reichlich gebildeten Salmiak geschieden und alsdann im Wasserbade destillirt. Aus den ersten Antheilen des alkoholischen Destillates zeigte sich auf Wasserzusatz eine nicht unbeträchtliche Menge einer schweren öligen Flüssigkeit, wahrscheinlich die höher chlorirten Chloräthyle enthaltend, von der ich für heute nur bemerken will, dass sie, wie sich aus dem Siedepunkt alsbald ergab, kein Chloräthyl mehr enthält. Die späteren Antheile der Destillation sind schwaches alkoholisches Ammoniak, welches, um für eine zweite Operation verwendbar zu sein, nur wieder gesättigt zu werden braucht. Sobald die Destillation im Wasserbade erlahmt, wird die Flüssigkeit in einer offenen Schale zunächst auf dem Wasserbade und endlich bei höherer Temperatur erwärmt, bis die letzten Spuren Alkohol ausgetrieben sind. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer faserigen Krystallmasse der Chloride der äthylisirten Ammoniake, denen nur ausserordentlich wenig Salmiak beigemischt ist.

Auf Zusatz von concentrirter Natronlauge zerlegen sich die Chlorhydrate der Aminbasen und ein Gemenge von Aethyl- Diäthyl- und Triäthylamin steigt auf die Oberfläche der wässrigen Salzlösung, während eine kleine Menge Ammoniak entweicht. Die freien äthylirten Ammoniake brauchen nur noch mittelst eines Scheidetrichters abgehoben und eine Nacht über starres Natriumhydrat gestellt zu werden,

damit sie alles Wasser verlieren. Bei der Destillation erweist sich die farblos durchsichtige Flüssigkeit als ein Gemenge von Aethylamin, Diäthylamin und Triäthylamin in etwa gleichen Theilen; die Flüssigkeit fängt an bei etwa 20° zu siedern; der Siedepunkt steigt dann allmählich auf 108°, allein schon bei 95° ist fast die ganze Menge der Flüssigkeit übergegangen.

In den Versuchen, deren Ergebnisse ich der Gesellschaft vorzulegen die Ehre habe, wurden 5 Liter des bei der Fabrikation des Chlorals als Nebenproduct auftretenden Oeles in Arbeit genommen. Die Operation war mit fünf oder sechs Digestionen vollendet und es wurden etwa 1½ Liter wasserfreier Basen erhalten.

Leider hatte ich bei diesen Versuchen von Neuem Gelegenheit, die schon früher gemachte Erfahrung*) zu bestätigen, dass es hoffnungslos ist, die drei Aethylbasen durch Destillation von einander zu scheiden. Diese Erscheinung ist gewiss befremdlich, wenn man bedenkt, dass zwischen den Siedepunkten sowohl des Aethyl- und Diäthylamins, als auch des Diäthyl- und Triäthylamins ein Temperaturintervall von nahezu 40° liegt. Man muss also, um die einzelnen Basen zu scheiden, zu der früher**) von mir beschriebenen Trennungsmethode mit Oxalsäure-Aether zurückgehen. Möglich indessen, dass das reichliche Material, welches jetzt zur Verfügung steht, einfachere Trennungsmethoden aufzufinden gestatten wird.

Die hier mitgetheilten Ergebnisse haben mich veranlasst, auch das Verhalten anderer Alkoholchloride und zumal des Chlormethyls zum Ammoniak einer eingehenderen Prüfung zu unterwerfen. In einer der nächsten Sitzungen hoffe ich, der Gesellschaft über den Erfolg dieser Versuche berichten zu können.

33. Victor Meyer: Synthese aromatischer Säuren.

(Vorgetragen vom Verf.)

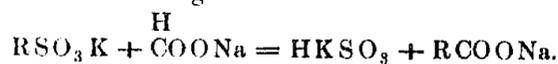
Erlenmeyer und Gütschow***) haben gezeigt, dass das Ameisensäure Natron beim Erhitzen für sich ganz glatt in Wasserstoff und oxalsaures Natron übergeht und es können daher in dem Momente, in welchem das Salz sich zersetzt, die Gruppen H und (COONa) im freien Zustande angenommen werden. Diese Reaction bietet somit Gelegenheit, gleichzeitig Wasserstoff und Carboxyl — so zu sagen — in statu nascendi anzuwenden und veranlasste mich zu dem Versuche,

*) Hofmann, Loc. cit. sup.

**) Hofmann, R. Soc. Proc. XI. S. 66.

***) Erlenmeyer, Organ. Chemie, H. Lieferung, S. 239.

dieselbe zur Synthese organischer Säuren zu verwerthen. In der That gelang es mir, durch Einwirkung von schmelzendem ameisen-sauren Natron auf die Kalisalze aromatischer Sulfosäuren, in den letzteren die Gruppe SO_3K in Verbindung mit dem frei werdenden Wasserstoff zu eliminiren und durch Carboxyl zu ersetzen. Die hierbei stattfindende Reaction, welche allgemeiner Anwendung fähig zu sein scheint, verläuft nach der Gleichung:

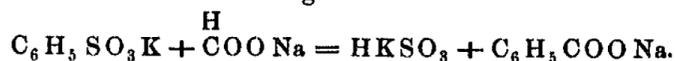


Das Reactionsproduct enthält, wie es diese Gleichung verlangt, neben dem Natronsalz der neu gebildeten Carbonsäure, schwefligsaures Salz, allein dasselbe wird durch die reducirende Wirkung des überschüssigen ameisen-sauren Natrons theilweise in Schwefelmetall umgewandelt. — Ich habe diese Reaction bisher bei den Sulfosäuren des Benzols und der Benzoësäure ausgeführt.

I. Synthese der Benzoësäure.

Gleiche Mengen trockenen ameisen-sauren Natrons und benzol-sulfosauren Kalis*) wurden innig gemischt und in einer Porcellanschale unter beständigem Umrühren mehrere Minuten lang im Schmelzen erhalten. Die Reaction beginnt erst nach einiger Zeit, während ihres Verlaufs tritt der Geruch nach flüchtigen Schwefelverbindungen auf. Die dunkelbraun gefärbte Schmelze wurde in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Wasser destillirt, das mit Soda alkalisch gemachte Destillat durch Kochen mit Thierkohle von Schwefelverbindungen befreit, sodann durch Eindampfen concentrirt und die Benzoësäure mit Salzsäure abgeschieden. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser und Sublimation völlig rein erhalten.

Die so erhaltene Säure besass alle Eigenschaften der Benzoësäure; der Habitus der Krystalle, die Art des Sublimirens, die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen (begleitet von dem eigenthümlichen, charakteristischen Geruch) der beissende Geschmack, der Schmelzpunkt, der bei 119° gefunden wurde, charakterisiren dieselbe unzweifelhaft als gewöhnliche Benzoësäure; die Analyse ergab die Formel $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$; die Reaction verläuft also nach der Gleichung:



Für Fälle, wie der eben besprochene, dürfte die beschriebene Synthese von mehr theoretischem Interesse sein, da die Merz'sche Reaction**) — Destillation mit Cyankalium — auf billigere Weise zu demselben Ziele führt. Von praktischem Werth ist dieselbe

*) Das Natronsalz eignet sich, da es schwer ins Schmelzen kommt, nicht zu dieser Reaction.

**) Zeitschrift für Chemie, 1868, S. 88.

indessen da, wo es sich darum handelt, Carboxyl in aromatische Säuren einzuführen, in welchem Falle die Merz'sche Reaction nicht, oder doch nur sehr schwierig, anwendbar zu sein scheint. Ich habe vergeblich versucht, durch Schmelzen von sulfobenzoësaurem Kali mit Cyankalium und Zersetzen des Productes mit Kali die Sulfogruppe durch Carboxyl zu ersetzen. Ich erhielt stets nur sehr geringe Mengen unreiner Säure, aus welcher ich keine bestimmt charakterisirten reinen Producte erhielt. Mit grösster Leichtigkeit gelingt indessen diese Reaction bei Anwendung der oben beschriebenen Methode; ich habe, wie ich sogleich zeigen werde, auf diese Weise die Sulfobenzoësäure in die entsprechende Benzol-Dicarbonensäure übergeführt.

II. Synthese der Isophtalsäure. — Constitution der substituirten Benzoësäuren.

Um die Stellung der Seitenketten in den Bi-Derivaten des Benzols zu bestimmen, besitzen wir, wie Gräbe*) hervorgehoben hat, 3 Anhaltspunkte. Dies sind erstlich die Constitution der Phtalsäure, für welche die Arbeiten Gräbe's**) die Stellung 1,2 mit Bestimmtheit nachgewiesen haben; ferner das Mesitylen, welchem nach Baeyer***) gemäss seiner Bildung aus Aceton die Stellung 1, 3, 5 zukommt (Isophtalsäure ist demnach 1, 3 und Terephtalsäure 1, 4). Endlich sind im Hydrochinon die Hydroxylgruppen nach Gräbe †) höchst wahrscheinlich benachbart anzunehmen. Wir dürfen daher die Constitution nur derjenigen Benzolderivate als bekannt ansehen, welche auf eine der erwähnten Verbindungen zurückgeführt werden können.

In den sogenannten Ortho-Derivaten der Benzoësäure wurden bisher die Seitenketten meist in benachbarter Stellung angenommen. Diese Ansicht wird etwas unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, dass grade in der sogenannten Meta-Reihe anhydridartige Verbindungen (Salicylsäure-Anhydrid, Cumarin) bekannt sind, und ich hielt es daher für wahrscheinlicher, dass in dieser, der Salicyl-Reihe, die Seitenketten benachbart anzunehmen seien. Der Versuch, ein Ortho-Derivat der Benzoësäure in die entsprechende Bicarbonensäure überzuführen, musste hierüber Aufklärung geben ††), und ich wählte hierzu die Sulfobenzoësäure, welche nach den Versuchen von v. Barth †††) beim Schmelzen mit Kali nur Oxybenzoësäure liefert und demnach eine reine Ortho-Verbindung ist.

Gleiche Theile ameisensauren Natrons und sulfobenzoësauren Kalis

*) Ann. Chem. Pharm. 149, S. 26.

**) Ann. Chem. Pharm. 149, S. 26; Dasselbst 142, S. 133.

***) Dasselbst Suppl. V, S. 79.

†) Dasselbst 146, S. 61.

††) cf. Gräbe, Ann. Chem. Pharm. 149, S. 27.

†††) Ann. Chem. Pharm. 148, S. 34.

wurden innig gemischt und zusammengeschmolzen. Die Reaction tritt hier viel leichter ein und verläuft regelmässiger und bei niedrigerer Temperatur, als im vorigen Falle, da das Salz leichter schmilzt, die Ausbeute ist in Folge dessen eine noch günstigere. Während des Verlaufs der Reaction färbt sich die Schmelze schön rosenroth, die Reaction wurde unterbrochen, als das Roth in ein schmutziges Gelbbraun überging. Die in Wasser gelöste Schmelze gab nach dem Ansäuern an Aether eine Säure ab, welche bald als Isophthalsäure erkannt wurde. Durch mehrstündiges Kochen der Säure mit Wasser in einer offenen Schale wurde etwas regenerirte Benzoësäure entfernt und sodann die in Ammoniak gelöste Säure durch Kochen mit Thierkohle von schwefelhaltigen Beimengungen befreit. Sie wurde endlich durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure, Ueberführung in das sehr leicht lösliche Barytsalz abermaliges Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Die so erhaltene Säure löste sich leicht in Alkohol und Aether, fast nicht in kaltem, schwierig in heissem Wasser, aus welchem sie umkrystallisirt wurde und aus dem sie sich beim Erkalten in weissen Flocken abschied. Sie schmolz oberhalb 300°, verflüchtigte sich aber schon bei niedrigerer Temperatur langsam ohne Zersetzung (auch das Sublimat schmolz oberhalb 300°) und gab bei der Verbrennung scharf die Zahlen der Benzoldicarbonsäure. Das Barytsalz krystallisirt erst aus der auf ein sehr kleines Volumen eingedampften Flüssigkeit in den zarten Nadeln, die Fittig*) am isophthalsäuren Baryt beobachtet. Das Salz enthielt, wie das Fittig'sche, 3 Moleküle Krystallwasser. Aus Alkohol krystallisirt die Säure in haarfeinen Nadeln, die genau die Form der Isophthalsäure zeigen.

Die erwähnten Eigenschaften charakterisiren die Säure unzweifelhaft als Isophthalsäure; die einzige, von Fittig bei der Isophthalsäure beobachtete Eigenschaft, die ich bei der von mir erhaltenen Säure nicht wiederfand, ist die Fähigkeit, aus Wasser in langen Nadeln zu krystallisiren. Diese Eigenschaft scheint indess nur der ganz absolut reinen, aus Isoxylole dargestellten Säure zuzukommen, denn auch die von Baeyer aus Hydroisopyromellithsäure**) und aus Hydropyromellithsäure***) dargestellte Isophthalsäure, welche bei der Verbrennung ebenfalls absolut scharfe Zahlen gab, und welche Hr. Baeyer die Güte hatte, mir zum Vergleiche zur Disposition zu stellen, scheidet sich aus heissem Wasser in Flocken ab, die erst unter dem Mikroskope nadelförmig erscheinen.

Phthalsäure und Terephthalsäure, welche an ihren schwerer löslichen Barytsalzen leicht erkannt worden wären, werden bei der Reaction nicht gebildet. Die beschriebene Synthese dürfte, wie ich glaube, als zweckmässige Darstellungsmethode der Isophthalsäure Anwendung finden

*) Ann. Chem. Pharm., 148, S. 13.

**) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, S. 30.

***) Daselbst S. 40.

Da die Isophtalsäure, als ein Derivat des Mesitylens, die Stellung 1,3 hat, so folgt aus dem beschriebenen Versuche, dass auch die Sulfobenzoësäure und folglich sämtliche Ortho-Derivate der Benzoësäure (Ortho-Chlor-, Nitro-, Amido, Diazo-, Oxy-, etc. Benzoësäure), welche ja sämtlich dieselbe Oxybenzoësäure geben, die Stellung 1,3 und nicht, wie bisher angenommen wurde, 1,2, haben. Da nun die Para-Derivate, wie Gräbe*) hervorgehoben hat, die Stellung 1,4 haben müssen, weil das Para-Bromtoluol, welches Para-Brombenzoësäure giebt, nach den Methoden von Fittig und von Kekulé in Terephthalsäure übergeführt werden kann, so bleibt für die Meta-(Salicyl) Reihe nur die Stellung 1,2 übrig, welche auch durch die Existenz der oben erwähnten anhydridartigen Verbindungen wahrscheinlich ist. Wir haben daher für die Derivate der Benzoësäure die folgenden Stellungen anzunehmen:

Meta-Reihe	Ortho-Reihe	Para-Reihe
1,2	1,3	1,4

Da man nun bei den Phenol-Derivaten diejenigen Verbindungen, welche in Hydrochinon übergeführt werden können und also die Stellung 1,2 haben, als Ortho-Verbindungen bezeichnet, so ist die Bedeutung der Bezeichnungen „Ortho“ und „Meta“ in der Phenol- und in der Benzoëreihe eine verschiedene und ich glaube, dass dieser Uebelstand in einiger Zeit eine Regelung der Nomenklatur nothwendig machen wird.

Bei allen Schlüssen, die wir aus Reactionen, wie die oben beschriebene, ziehen, mahnt freilich die von Kekulé**) beobachtete Thatsache, dass die Phenolsulfosäure mit Leichtigkeit aus der Meta-Stellung in die Para-Stellung übergeht, zu grosser Vorsicht und ich werde daher auch die so eben aufgestellte Reihe nicht für völlig bewiesen halten, bevor ich nicht auch ein Glied der Meta-Reihe in die gewöhnliche Phtalsäure übergeführt haben. Ich hoffe, hierüber in Kurzem weitere Mittheilung machen zu können.

34. Victor Meyer: Zur Constitution des Camphers.

(Vorgetragen vom Verf.)

Schon seit langer Zeit, bevor noch die theoretischen Anschauungen einigermaßen klare Vorstellungen über die chemische Natur der complicirteren organischen Stoffe ermöglichten, ist der Campher, wie überhaupt die von der Natur in reichlicherer Menge gebotenen Pflanzen- und Thierstoffe, Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Wir sind durch zahlreiche, selbst noch vom vorigen Jahrhundert datirende Arbeiten im Besitz einer grossen Zahl von Thatsachen, welche,

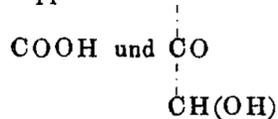
*) Ann. Chem. Pharm. 149, S. 27.

**) Diese Berichte, II, S. 331.

wenn auch allmählich und ohne inneren Zusammenhang zur Kenntniss gebracht, dennoch gestatten, uns von der chemischen Natur des Camphers eine Vorstellung zu bilden.

Diejenigen Reaktionen, welchen hierbei in erster Linie Rechnung zu tragen ist, sind zunächst die Bildung von Cymol bei Einwirkung wasserentziehender Substanzen, und die merkwürdige, fast vereinzelt dastehende Eigenschaft des Camphers, bei der Oxydation ohne Wasserstoff- oder Kohlenstoffabspaltung direct 3 Atome Sauerstoff zu addiren und eine zweibasische Säure, die Camphersäure, zu bilden. Die Aussicht, die Constitution des Camphers durch das sowohl aus Campher wie aus Aceton darstellbare Phoron, ausgehend vom Aceton, zu erklären, scheiterte an der von Baeyer entdeckten Thatsache, dass das Phoron aus Aceton mit dem Campher-Phoron isomer aber nicht identisch ist. *)

Um das Verhalten des Camphers bei der Oxydation zu erklären, ist zunächst erforderlich, die chemische Natur oder wenigstens die Stellung der 4 Sauerstoffatome in der Camphersäure kennen zu lernen. Die Camphersäure ist 2basisch, sie enthält 2 leicht durch Metalle oder Alkoholradikale ersetzbare Wasserstoffatome. Dies beweist noch nicht, dass dieselbe 2 Carboxylgruppen enthält; es ist vielmehr denkbar, dass sie eine Oxy-Ketonsäure wäre, deren 2basische Natur durch das Vorkommen der Gruppen



bedingt wäre; diese Ansicht wurde von W. Weyl **) in diesen Berichten ausgesprochen.

Es schien daher zunächst geboten, die chemische Natur der Camphersäure etwas mehr zu beleuchten, und ich stellte deshalb eine grössere Quantität dieser Säure dar. ***) Um zu entscheiden, ob die Camphersäure 2 Carboxylgruppen enthält, destillirte ich dieselbe mit überschüssigem Natronkalk, in der Hoffnung, ihr 2CO_2 zu entziehen und zu einem Kohlenwasserstoff C_8H_{16} zu gelangen.

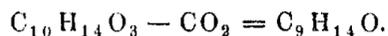
Diese Versuche führten indessen wegen des leichten Zerfallens der Camphersäure in Anhydrid und Wasser zu keinem entscheidenden Resultat. Das Zerfallen erfolgt schon bei einer Temperatur, bei welcher der Kalk noch gar nicht einwirkt, so dass, wenn die Temperatur bei dem

*) Privat-Mittheilung.

**) Berichte IS. 95.

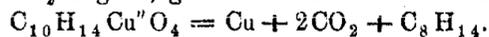
**) Camphersäure schmilzt nicht, wie die Lehrbücher angeben, bei 62° , sondern bei $174^\circ - 176^\circ$. Die schon vor 6 Jahren von Tollens & Fittig (Ann. Ch. Ph. 129, S. 273) gemachte Beobachtung, der Schmelzpunkt der Camphersäure liege zwischen 175° und 178° ist nicht in die neueren Lehrbücher übergegangen.

Versuche niedrig gehalten wird, nur Camphersäureanhydrid sublimirt; steigert man die Temperatur, so wirkt der Kalk auf das Anhydrid und man erhält aus diesem durch CO_2 Abgabe Phoron, nach der Gleichung:



Der Erfolg ist also derselbe, als ob einfach der camphersaure Kalk der Destillation unterworfen wird.

Uebrigens wird die Auffassung der Camphersäure als Bicarbon-säure sehr wahrscheinlich gemacht durch einen Versuch von Moitessier*), welcher fand, dass camphersaures Kupfer bei der trockenen Destillation, ausser Camphersäure-Anhydrid, einen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} liefert, also 2CO_2 abgibt, gemäss der atomistischen Gleichung:



Diese Reaction, welche übrigens nicht, wie Moitessier angiebt, bei 200° , sondern erst bei höherer Temperatur vor sich geht, macht, wie ich glaube, die Gegenwart von 2 Carboxylgruppen in der Camphersäure sehr wahrscheinlich, zumal auch das Chlorid der Camphersäure mit Wasser Camphersäure regenerirt.

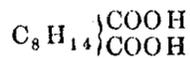
Da mich der obige Weg nicht zu einem sicheren Beweise führte, so versuchte ich den umgekehrten Weg, d. h. ich unterwarf die Weyl'sche Auffassung der Camphersäure als Ketonsäure einer Prüfung. Weyl betrachtet den Campher als ein Aceton, d. h. die beiderseitig mit Kohlenstoff verbundene Gruppe $-\text{CO}-$ enthaltend, und demnach müsste die Camphersäure eine Ketonsäure sein, da diese CO Gruppe bei der Oxydation in keiner Weise verändert werden kann. Da nun alle uns bekannten Ketonsäuren durch nascirenden Wasserstoff zu Oxysäuren reducirt werden, so war diese Eigenschaft bei der Camphersäure um so mehr zu erwarten, da die Nachbarschaft negativer Gruppen (in diesem Falle der zweiten (OH) Gruppe) die Addition von Wasserstoff erleichtert. Camphersäure wird indessen, wie ich gefunden habe, bei wochenlangem Stehn mit überschüssigem Natriumamalgam und wenig Wasser nicht angegriffen; aus der alkalischen Flüssigkeit schied Salzsäure unveränderte, bei $174^\circ-176^\circ$ schmelzende Camphersäure ab.**)

Um endlich zu beweisen, dass die Camphersäure nicht etwa noch ein drittes Sauerstoffatom als (OH) enthalte, erhitze ich den neutralen Camphersäureäthyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, mit überschüssigem Chloracetyl mehrere Tage im zugeschmolzenen Rohr auf 100° . Es zeigte sich beim Oeffnen des Rohrs nicht die geringste Salzsäure-Entwicklung und Wasser schied den Aether unverändert ab.

*) Jahresbericht 1866 S. 410.

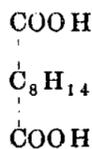
**) Die Auffassung des Camphers als Aceton wird auch, wie ich glaube, unwahrscheinlich durch die von Tollens & Fittig (l. c.) beobachtete Thatsache, dass der Campher durch Natriumamalgam nicht angegriffen wird.

Alles dies scheint mir fast mit Sicherheit dafür zu sprechen, dass die 4 Sauerstoffatome in Form von Carboxylen in der Camphersäure enthalten sind und dass derselben daher die Formel

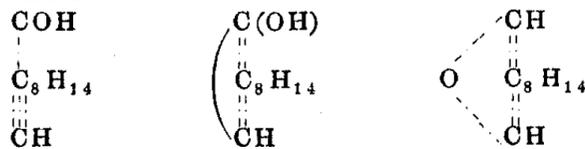


zukommt.

Bedenkt man nun, dass der Campher durch Wasserabgabe ein Homologes des Benzols, das Cymol liefert, so wird es wahrscheinlich, dass derselbe ein Skelett von 6 Kohlenstoffatomen enthält, in welches die übrigen 4 Kohlenstoffatome in Form von Seitenketten eingefügt sind. Bei der Oxydation des Camphers werden indessen nicht, wie in den aromatischen Verbindungen, bei welchen die 6 C-Atome eine geschlossene Kette bilden, die Seitenketten angegriffen (da sonst Wasserstoff fort oxydirt werden würde), sondern die Oxydation vollzieht sich wahrscheinlich an zweien der 6 Grund-Kohlenstoffatome. Die Carboxyl liefernden C-Atome können im Campher nicht an demselben Kohlenstoffatom hängend angenommen werden, da derselbe sonst durch Wasserverlust kein Homologes des Benzols liefern könnte. Berücksichtigt man Alles dies und ertheilt man demgemäss der Camphersäure die Formel:



so ergeben sich für die Constitution des Camphers mit Wahrscheinlichkeit 3 Möglichkeiten, welche durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden:



Vorausgesetzt ist hierbei, dass der Kern C_8H_{14} (welcher die 4 als Seitenketten vorhandenen C-Atome einschliesst) von seinen 4 Affinitäten 2 in sich selbst sättigen und daher (in der Camphersäure) zwerthig auftreten kann. Die Auffassung des Camphers als Aceton erscheint jetzt unzulässig, da die beiderseitig an Kohlenstoff gebundene Gruppe CO durch Oxydation unmöglich in COOH übergehen kann.

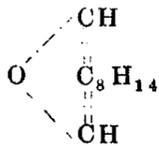
Nach der ersten dieser 3 Formeln wäre der Campher ein Aldehyd; es ist dies die ältere, von Berthelot ausgesprochene Ansicht, welche indessen heut wohl kaum mehr adoptirt werden dürfte, nachdem Tollens & Fittig*) in ihrer Abhandlung „über die Aldehydnatur des

*) l. c.

Camphers“ nachgewiesen haben, dass dem Campher alle für die Aldehyde charakteristischen Eigenschaften fehlen. Die erste der 3 obigen Formeln erscheint demnach unzulässig.

Nach der zweiten Formel enthielte der Campher die Hydroxylgruppe und erschiene somit als eine alkoholartige Substanz. Auch dies ist von vorne herein unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, dass der Campher nach Berthelot von dem entschieden alkoholartigen Borneol durch seine Indifferenz gegen Säurehydrate (Stearinsäure etc.) getrennt werden kann. Um hierüber noch bestimmtere Auskunft zu erhalten behandelte ich den Campher zunächst mit Chloracetyl, worin er sich schon in der Kälte leicht auflöst. Beim Erwärmen am aufsteigenden Kühler trat eine unbedeutende, schnell vorübergehende Salzsäureentwicklung ein, die wohl durch eine Spur Feuchtigkeit veranlasst wurde; denn nach tagelangem Erhitzen fand sich im Apparat, nachdem das Chloracetyl durch Wasserzusatz entfernt war, nur unveränderter, bei 175° schmelzender Campher; derselbe gab, nachdem er durch Waschen mit Wasser von adhärirender Salzsäure und Essigsäure befreit war, an kochende concentrirte Kalilauge keine Spur Essigsäure ab, wie dies bei einem Campheracetat zu erwarten wäre, und erwies sich überhaupt in allen Eigenschaften als unveränderter Campher. — Wie zu erwarten, wurde ferner der Campher, als ich ihn mit einem grossen Ueberschuss krystallisirbarer Essigsäure einen Tag lang auf 170° – 180° erhitzte, nicht angegriffen. Endlich lieferte auch eine alkoholische Lösung von Campher, die mit Salzsäuregas gesättigt und mehrere Wochen in einem verschlossenen Gefäss stehn gelassen wurde, auf Zusatz von Wasser nur unveränderten und keine Spur von äthylirtem Campher. — Die Angabe in Kekulé's Lehrbuch (Bd. II S. 450) „der Campher löst sich in wässrigen Alkalien ohne Zersetzung“ scheint auf einem Druckfehler zu beruhen; der Campher ist in wässrigen Alkalien vollkommen unlöslich.

Nach all dem ist die Annahme der (OH) Gruppe und somit die zweite der obigen Formeln unzulässig und gewinnt die letzte Formel:

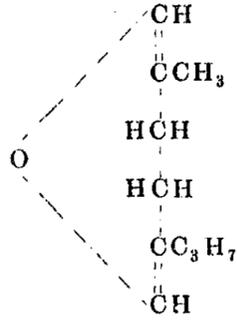


einige Wahrscheinlichkeit. Was die Constitution des Kerns C_8H_{14} anbetrifft, so ist dieselbe hauptsächlich bedingt durch die Constitution des Camphercymols. Dies liefert nach früheren Versuchen von Fittig und Ferber*) bei der Oxydation eine Säure von der Zusammensetzung der Uvitinsäure, wonach es als Dimethyl-Aethylbenzol zu betrachten

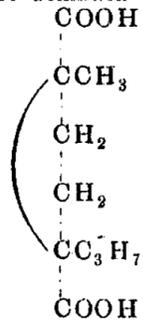
*) Zeitschrift für Chemie, 1865, S. 289.

wäre. Nach neueren Versuchen von Fittig, Köbrig und Jilke*) liefert es dagegen Terephtalsäure und ist demnach entweder ein Diäthylbenzol oder Methyl-Propyl- (oder Isopropyl-) Benzol.

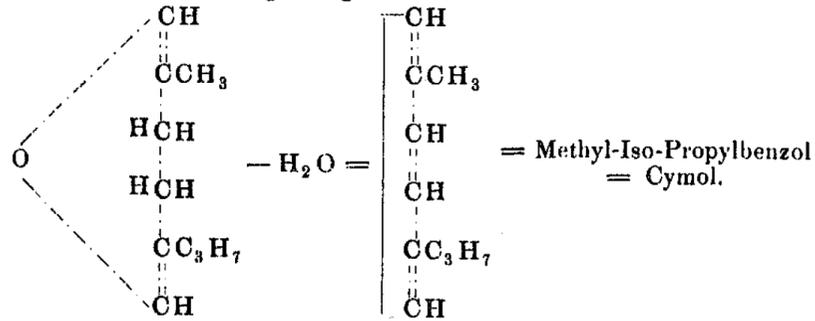
Nehmen wir das Letztere an, so ergibt sich für die Constitution des Camphers nach dem Obigen die folgende Formel:



Diese Verbindung nimmt durch Oxydation 3 Sauerstoffatome auf und liefert Camphersäure, welche demnach die Formel erhält:



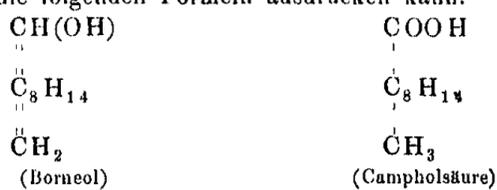
Sehr einfach erklärt diese Campherformel die Bildung von Cymol aus Campher durch Wasserverlust; die beiden Wasserstoffatome am dritten und vierten Kohlenstoffatom, deren Stellung eine gewisse Aehnlichkeit mit denen der Additionsprodukte des Benzols hat, treten mit dem Sauerstoffatom als Wasser aus, wodurch doppelte Bindung der mittleren Kohlenstoffatome und Bildung der geschlossenen Kohlenstoffkette eintritt:



*) Ann. Ch. Ph. 145 S. 144.

Diese Campherformel nimmt in dem Campher noch nicht die geschlossene Kohlenstoffkette des Benzols an. Es steht dies in Uebereinstimmung mit der Thatsache, dass bei der Oxydation des Camphers die Seitenketten intakt bleiben, während bekanntlich bei den wahren aromatischen Verbindungen, welche die geschlossene Kohlenstoffkette enthalten, stets die Seitenketten zu Carboxylen oxydirt werden.

Schliesslich bemerke ich, dass man, bei Annahme der obigen Campherformel, das Borneol und die Campholsäure wohl am einfachsten durch die folgenden Formeln ausdrücken kann.

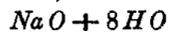


35. O. Hermes: Ueber krystallisirtes Natronhydrat.

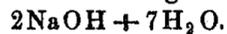
(Vorgetragen vom Verf.)

Während der grossen Kälte der letzten Tage hatte ich leicht Gelegenheit, das krystallisirte Natronhydrat aus einer concentrirten Aetznatronflüssigkeit von 1,365 spec. Gew. darzustellen. Ich erlaube mir, der chemischen Gesellschaft die in schöner Ausbildung gewonnenen Krystalle vorzuzeigen: Sie bilden rhombische Prismen mit Winkeln von 98° an den vordern Seitenkanten, die an den schärfern Seitenkanten schwach abgestumpft sind. Da ich schon früher*) Zusammensetzung und Krystallform des krystallisirten Natronhydrats ausführlicher angegeben, beschränke ich mich heute auf einige Bemerkungen. Die Krystalle sind glasartig, vollkommen durchsichtig und farblos. Schon bei einer Temperatur von 6° fangen sie an zu schmelzen. Aus Lösungen von Aetznatron, welche Chlornatrium, schwefelsaures und kohlen-saures Natron enthalten, kann das krystallisirte Natronhydrat in ziemlicher Reinheit erhalten werden.

Die Krystalle enthalten 30,09 Procent NaO , so dass sich die Formel



ergiebt. Nach der neueren Anschauung ist sie also:



Der Umstand, dass in den neuesten chemischen Lehrbüchern noch falsche Angaben über die Zusammensetzung des krystallisirten Natronhydrats gemacht werden, war wesentlich die Veranlassung, der chemischen Gesellschaft diese kurze Mittheilung zu machen.

*) Poggend. Annal. 1863, Heft 5.

36. Ed. Meusel: Zur Kenntniss der Jodide.

(Eingegangen am 10. Februar, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

1. Ueber Kupferjodür. In der Sammlung des Hrn. Prof. Poleck fand ich eine farblose Jodwasserstoffsäure, in die zur Entfernung sich etwa ausscheidenden Jods dünne Kupferstreifen gegeben waren. Kleine Pünktchen sassen auf letzteren und bei genauer Betrachtung erkannte ich wohl ausgebildete Tetraeder.

Unter den gegebenen Verhältnissen lag es nahe, die kleinen Krystalle als ein mit Kupferchlorür isomorphes Kupferjodür aufzufassen, womit auch die qualitativen Reactionen stimmten.

In seinem Verhalten zu Kupfer weicht Jod mehr von Chlor ab als in anderen Fällen, es war mir daher interessant, die Bildung dieser isomorphen Krystalle näher kennen zu lernen.

Zu dem Zweck gab ich einen Kupferdraht in reine Jodwasserwasserstoffsäure; so lange dieselbe farblos blieb, war kaum die leiseste Spur einer Einwirkung auf Kupfer wahrnehmbar, aber fast gleichzeitig mit der Ausscheidung von Jod fiel pulverförmiges Kupferjodür und die Reaction, einmal eingeleitet, schritt rasch vorwärts.

Es war also gerathen, die Ausscheidung des Jods zu verlangsamen, was leicht durch Spuren von Schwefelwasserstoff bewirkt werden kann. (Auch in der vorgefundenen Jodwasserstoffsäure gab sich noch Anwesenheit von Schwefelwasserstoff in geringer Menge zu erkennen.)

Grössere und besser ausgebildete Tetraeder, bisweilen mit Combinationsflächen, lieferte die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Kupfersulfür. Als solches diente ein Stück des schwach kupferoxydhaltigen Kupferglanzes von Sangerhausen, das ich der Güte des Hrn. Prof. Websky verdanke.

Die Krystalle sind schwach grünlichgelb und dunkeln am Licht

2. Ich nehme Gelegenheit, hier noch einige Thatsachen über die Farbenwandlung der Jodide anzuschliessen.

Bemüht Doppeljodide darzustellen, über die ich demnächst berichten werde, fällte ich Quecksilberjodidjodkalium mit salpetersaurem Silber. Ich erhielt einen gelben Niederschlag, der unter Wasser schwach erwärmt intensiv roth wurde und abgekühlt ebenso rasch seine frühere Farbe wieder annahm. Für eine so geringe Temperaturdifferenz liegt bis jetzt kein Beispiel der Farbenwandlung vor, namentlich keines, was so rasch zurückkehrt, wenn die Wärmequelle entfernt wird.

Ich untersuchte eine Reihe von Fluoriden, Chloriden, Bromiden und Jodiden in Gegenwart von Quecksilberjodid und fand zusammen mit Mr. Williams, dass keine dieser Mischungen so rasche und intensive Farbenwandlung zeigt als das eben erwähnte Quecksilberjodid mit Silberjodid oder Quecksilberjodid mit Kupferjodür. Letzteres wird erhalten auf Zusatz von Kupfersulfat und schwefliger Säure zu einer warmen Lösung von Quecksilberjodidjodkalium. Der Niederschlag ist bei 40° roth, bei 70° schwarz.

Da das Quecksilberjodid erst einige 20° über dem Siedepunkt des Wassers in die gelbe Modification übergeht und Kupferjodür wie Silberjodid unter Wasser erhitzt, ihre Farbe kaum ändern, so schien mir die rasche Farbenwandlung auf die Existenz von wirklichen Verbindungen zu deuten.

Ich fand jedoch, dass alle Jodide eben so homogen gefällt werden, auch da wo keine Verbindung vorliegen kann; und dass die beschriebenen Körper mit denselben Eigenschaften durch mechanisches Mischen der unlöslichen Jodide unter Wasser erhalten werden können und endlich, dass durch Wasser eine theilweise Entmischung bei dem Quecksilberjodid mit Silberjodid vorgenommen werden kann.

Wie die Farbenwandlung des Silberjodids bei höherer Temperatur ohne chemische Zersetzung stattfindet, denn weder die Zusammensetzung noch das Molecül des Jodsilbers ändert sich durch Erhitzen, so muss auch diese Farbenwandlung ohne Zuhülfenahme einer chemischen Reaction erklärt werden.

Das Silberjodid hat bei steigender Temperatur unbedingt ein geringeres Absorptionsvermögen für rothe Strahlen als bei gewöhnlicher, denn es reflectirt selbst röthliches Licht, wenn nahe an 100° oder darüber erhitzt; wird also dem Gemische die Absorptionskraft für rothe Strahlen durch Erwärmen entzogen, so tritt die Reflection des Quecksilberjodids in Kraft.

Zu gleicher Zeit muss daran erinnert werden, dass sich Quecksilberjodid sehr bedeutend beim Erwärmen ausdehnt, während Jodsilber sich zusammenzieht.

Die Erscheinung, welche Quecksilberjodid und Kupferjodür zusammengeben, kann schon durch Zusatz ganz kleiner Mengen von Quecksilberjodid zu Kupferjodür hervorgerufen werden. Also liegt auch hier keine Verbindung vor, sondern einfach verschiedene Absorption des Lichtes bei verschiedener Temperatur durch Kupferjodür.

Ich darf nicht unerwähnt lassen, dass ich auch für Quecksilberjodid bei 70° andere Reflection des Lichtes bemerkte als bei 20°. Es wird merklich dunkler.

Die grosse Empfindlichkeit beider oben beschriebenen Körper macht sie willkommen für den Nachweis der Wärme.

3. Ueber quantitative Bestimmung unlöslicher Jodide.

Eine der schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie bietet die quantitative Zerlegung der unlöslichen Jodide. Rose *) bemühte sich um das Quecksilberjodid, indem es ihm und Olshausen gelang das Quecksilber quantitativ daraus abzuscheiden. Jod und Quecksilber in demselben Material zu bestimmen oder ein Gemisch aller unlöslichen Jodide auf einfache, präzise Weise zu analysiren, blieb bisher ein analytisches Problem. Durch meine Arbeiten über Substitution und Anlagerung von Jodiden musste ich mich mit dem Gegenstand aufs Ausführlichste beschäftigen, um Verbindungen zu studiren, die ich in meiner nächsten Mittheilung zu behandeln gedenke. Die Methode, die ich gegenwärtig nach allen Versuchen darüber, am besten finde, sei kurz mitgetheilt; sie gründet sich auf die Löslichkeit des Quecksilber-Blei- und Silberjodids wie des Kupferjodürs in unterschwefligsaurem Natron. Es geht die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur leicht von Statten (nur Jodsilber bedarf viel des concentrirten Lösungsmittels) und Schwefelammonium schlägt quantitativ die vier oben genannten Metalle hieraus nieder, während alles Jod in Lösung bleibt.

Ich verdampfe nun erst unter Zusatz von Ammoniak um Schwefel als Schwefelammonium auszutreiben, hierauf setze ich Natronlauge zu, und erhitze den festen Rückstand zur Zerstörung des tetrathion-sauren Salzes in einer Platinschale.

Durch wenig Wasser aufgenommen, bisweilen fast neutralisirt, reducirt die Masse schnell Eisenchlorid und mit einem starken Ueberschuss von letzterem kann nach kurzem Stehen quantitativ das Jod ausgetrieben werden. Man titirt nun einfach das in Jodkalium gelöste Jod.

Gestatten Sie mir den Zusatz der Belegzahlen.

HgJ². 1.0402 Gr. gaben 0.5322 Hg S = 44.1% Hg.

1.2228 Gr. „ 0.625 Hg S = 44.06% Hg.

Berechnet 44.12% Hg. Eine kleine Spur Schwefelquecksilber bleibt in dem Schwefelammonium gelöst; sie scheidet sich beim Erhitzen und Eindampfen ab. Ich halte sie für unwägbar.

Ag²J². 0.914 Gr. gaben 0.484 Ag²S = 46.1%

berechnet 45.97%.

PbJ² 1.5476 Gr. gaben 0.639 PbS = 44.70%

berechnet 44.93%.

Cu²J² 0.7263 Gr. gaben 0.3001 Cu²S = 32.99%

berechnet 33.3%.

Beleg der Jodbestimmung.

0.6179 Gr. HgJ² bedurften nach quantitativer Abscheidung des Quecksilbers und in oben angegebener Weise weiter behandelt 27.2 CC

*) Zeitschrift für analyt. Chemie, Jahr. 68.

Normallösung von unterschwefligsaurem Natron. Es entspricht dies 55.9 $\frac{1}{2}$ Jod, berechnet wurden 55.88 $\frac{1}{2}$.

Breslau, Laboratorium des pharmaceutischen Instituts.

37. C. Clemm: Ueber die der Pikrinsäure und dem Dinitrophenol entsprechenden Haloidverbindungen und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Veranlasst durch die in No. 2 dieser Berichte, welche mir soeben zu Gesicht kommt, in der Correspondenz aus Petersburg enthaltene Angabe über eine die Chloride der Pikrinsäure und des Dinitrophenols behandelnde Arbeit der Herren Engelhardt und Latschinow, beeile ich mich der Gesellschaft die Resultate vorzulegen, welche ich bei einer Arbeit über den obengenannten Gegenstand bis jetzt gewonnen habe. Eine vorläufige Notiz darüber im Journal für practische Chemie ist eben unter der Presse und eine ausführlichere Abhandlung wird binnen Kurzem in der genannten Zeitschrift nachfolgen.

Das Chlortriinitrobenzol erhält man durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pikrinsäure leicht rein, obgleich selbst bei längerem Erhitzen mit einem beträchtlichem Ueberschusse an fünffach Chlorphosphor stets nur ein Theil der Pikrinsäure zersetzt wird. Einen Theil des unveränderten Trinitrophenols entzieht man dem Reactionsprodukte zweckmässig mit Wasser, wodurch gleichzeitig die demselben noch beigemischten Chlorverbindungen des Phosphors zersetzt werden; der Rest desselben bleibt beim Umkrystallisiren des rohen Chlortriinitrobenzols aus Alkohol in den Mutterlaugen. Das reine Chlortriinitrobenzol krystallisirt in gelblich weissen, anfangs glasglänzenden, grossen flachen lancettförmig zugespitzten Nadeln, welche beim Liegen an der Luft matt werden und Fettglanz annehmen und bei 83° schmelzen. Mit Wasser und ebenso mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zersetzt es sich selbst bei längerem Kochen unter gewöhnlichem Drucke nicht, was ich hervorhebe gegenüber der in die meisten Lehrbücher übergegangenen Behauptung von Pisani (Ann. Chem. Pharm. 92,326), welcher den Körper gar nicht rein in Händen gehabt zu haben scheint, sowie gegenüber der Angabe von Engelhardt und Latschinow. Durch siedende Sodalösung wird das Chlortriinitrobenzol dagegen allmählig in Pikrinsäure und Salzsäure zersetzt. Mit bemerkenswerther Leichtigkeit wirkt es auf Ammoniak und Anilin ein und liefert so bei 179° bis 181° schmelzendes Trinitranilin in langen, gerieften, orangegelben Nadeln mit violettem Reflex, welche durch Aneinanderreihung von parallel der Basis mit einander verwachsenen schiefen Pyramiden gebildet sind und bei 175° schmelzendes Trinitrodiphenylamin in prächtigen, grossen, funkelnden, im reflectirten Lichte scharlachrothen, im durchfallenden

Lichte gelben Prismen. Beim Erwärmen von Chlortrinitrobenzol mit einer alkoholischen Rhodankaliumlösung tritt alsbald Ausscheidung von Chlorkalium und einer flockigen gelben Masse ein und nach kurzer Zeit geseht das Ganze zu einem gelb gefärbten dünnen Brei. Saugt man die anhängende rothgefärbte, stechend nach Rhodanwasserstoff riechende und sauer reagirende Mutterlauge mittelst der Bunsenschen Luftpumpe ab, trennt den nebst Chlorkalium zurückbleibenden gelben Körper von dem Ersteren durch siedendes Chloroform und krystallisirt mehrmals aus dem genannten Lösungsmittel um, so erhält man bei 147° schmelzende, schwach gelb gefärbte, chlorfreie und schwefelhaltige Prismen. Bei der Analyse gaben dieselben Resultate, welche weder auf die Formel des dreifach nitrirten Sulfocyanphenyls, noch auf diejenige des dreifach nitrirten halbgeschwefelten Phenylurethans passen, deren Bildung man bei der Reaction hätte erwarten können. Ich muss mir vorbehalten durch weitere Untersuchung der Metamorphosen des fraglichen Körpers, welcher namentlich von Basen leicht verändert zu werden scheint, eine wahrscheinliche Formel für denselben erst noch zu ermitteln. Möglicher Weise werden bei seiner Bildung die Nitrogruppen des Chlortrinitrobenzols ähnlich wie bei der Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure afficirt. Jod in alkoholischer Lösung und Quecksilberchlorid wirken nicht entschwefelnd darauf ein. — Durch eine alkoholische Lösung von Phenolnatron wird das Chlortrinitrobenzol nicht, wie erwartet, in dreifach nitrirten Phenyläther sondern, wie durch Alkalien allein, in Pikrinsäure verwandelt.

Chlordinitrobenzol stellte ich sowohl aus Dinitrophenol wie durch Kochen von Monochlorbenzol mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure dar und halte beide Körper, trotz einer beobachteten kleinen Differenz im Schmelzpunkte (welcher für $C_6H_3(NO_2)_2Cl$ aus C_6H_5Cl bei 50° , aus $C_6H_3(NO_2)_2OH$ bei 48° bis 49° lag) für identisch. Das Chlordinitrobenzol, welches, wie ich erst nachträglich gewahr wurde, auch Jungfleisch schon aus Chlorbenzol dargestellt hatte, krystallisirt namentlich aus Schwefelkohlenstoff leicht in gut ausgebildeten, wasserhellen, harten, grossen und glasglänzenden Prismen. Durch Kalilauge und langsamer durch Sodalösung wird es mit Leichtigkeit in Dinitrophenol übergeführt, was man sofort ganz rein mit 113 bis 114° Schmelzpunkt und den übrigen von Körner angegebenen Eigenschaften erhalten kann. Auch das von Kekulé dargestellte Bromdinitrobenzol lässt sich leicht in dasselbe Dinitrophenol verwandeln. — Dinitranilin habe ich durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohre sowohl aus Chlordinitrobenzol wie aus der Bromverbindung in hellgelben glänzenden kurzen und schiefabgeschnittenen Prismen mit violettem Reflex erhalten, welche in beiden Fällen genau bei 175° schmolzen

und bei 170° wieder anfangen zu erstarren. Dasselbe scheint sonach isomer zu sein mit dem von Gottlieb aus Citracondinitranil erhaltenen Dinitranilin, welches bei 185° schmilzt. Beim Erwärmen von Bromdinitrobenzol mit Anilin findet lebhaftere Einwirkung statt, und man erhält ohne Schwierigkeit Dinitrodiphenylamin in langen glänzenden dünnen scharlachrothen Nadeln, welche bei 153° schmelzen und mit dem von A. W. Hofmann aus Dinitrobenzoyldiphenylamin erhaltenen Körper gleicher Zusammensetzung wahrscheinlich isomer sind. — Durch Reduction des Chlordinitrobenzols mit Zinn und Salzsäure habe ich eine beständige, aus Wasser schön krystallisirende wohlcharakterisirte Base dargestellt, deren Salze in Wasser und Alkohol grössten Theiles sehr leicht löslich sind. Ich habe dieselbe noch nicht analysirt, glaube aber einfach gechlortes Phenylendiamin unter den Händen zu haben. Wahrscheinlich wird dasselbe bei Behandlung mit salpetriger Säure ein Analogon der von A. W. Hofmann aus Nitrophenylendiamin dargestellten und durch ihre Beständigkeit ausgezeichneten Diazoverbindung liefern.

Bei der Darstellung von Bromdinitrobenzol nach Kekulé entsteht in geringer Menge noch ein zweiter, in Alkohol leichter löslicher und niedriger schmelzender Körper, welcher einer Brombestimmung zu Folge gleiche Zusammensetzung zu haben scheint und in diesem Falle voraussichtlich zu einem isomeren Dinitrophenol u. s. w. führen wird. — Löst man Brombenzol zunächst in rauchender Schwefelsäure und erhitzt die erhaltene Lösung dann längere Zeit mit rauchender Salpetersäure, so entsteht nur sehr wenig Bromdinitrobenzol, dagegen beträchtliche Mengen einer Säure, deren Kalksalz in Alkohol leicht löslich ist und daraus gut krystallirt. Hr. Fricke wird die beiden eben genannten Körper im hiesigen Laboratorium weiter untersuchen. Ist die Säure, worauf eine Kalkbestimmung hinweist, Bromdinitrobenzolsulfensäure, so hoffen wir durch Behandlung mit Ammoniak, Anilin u. s. w. daraus direct Amido- und Anilido-Dinitrobenzolsulfensäure erhalten zu können.

Ich behalte mir vor auch nitrirte Haloidderivate anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe sowie des Phenols, insbesondere auch solche, welche zwei Haloidatome enthalten, in ähnlicher Richtung wie das gechlorte Dinitro- und Trinitro-Benzol zu untersuchen. Ich habe bereits Hrn. Mey veranlasst Bromnaphtalin zu nitriren und wird derselbe über das erhaltene Dinitrobromnaphtalin und dessen Derivate seiner Zeit berichten.

Noch will ich erwähnen, dass Hr. Hofmeister auf meine Veranlassung eben die Einwirkung von geschmolzenem Phenol und von einer wässrigen Rhodankaliumlösung auf schwefelsaures Diazobenzol studirt in der Hoffnung, den Phenyläther $C_6H_5OC_6H_5$ und das wahre Sulfoeyanphenyl C_6H_5SCN zu erhalten. In beiden Fällen tritt leicht

Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein. Nach einem vorläufigen Versuche scheint sich das bei Einwirkung von Phenol entstehende Produkt, dem Geruche nach zu urtheilen, neben viel schwefliger Säure und regenerirtem Phenol, in geringer Menge auch bei der Destillation des Phenyläthers der Benzolsulfosäure zu bilden — ein Versuch, zu welchem ich durch die von Limpricht und Uslar gemachte Beobachtung, dass das Chlorid der Benzoeschwefelsäure sich beim Erhitzen in Chlorbenzoesäurechlorid und schweflige Säure zersetzt, angeregt worden war. Hr. Prof. Kolbe macht mich darauf aufmerksam, dass derselbe angenehme Geruch auch stets beim Erhitzen von Phenol mit Schwefelsäure auftrete.

Leipzig, Laboratorium des Professor Kolbe.

38. A. Kekulé und Th. Zincke: Ueber das sogenannte Chloraceten.

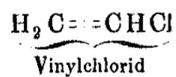
(Mittheilung aus dem Chem. Institut der Universität Bonn; eingegangen am 21. Februar)

Vor jetzt eilf Jahren hat Harnitz-Harnitzky einen Körper unter dem Namen „Chloraceten“ beschrieben, welchen er durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aldehyddampf erhalten hatte. Er giebt an, die Substanz komme bei 45° ins Sieden, schmelze bei etwa 0° und zerfalle mit Wasser in Aldehyd und Salzsäure. Drei Verbrennungen, drei Chlorbestimmungen und eine Bestimmung der Dampfdichte führten zu der Formel C_2H_3Cl . Sechs Jahre später wurde dieselbe Verbindung von Friedel unter Mitwirkung des Entdeckers wiederum dargestellt. Die gegen 50° überdestillirten Antheile des Produktes erstarrten beim Abkühlen mit Eis. Friedel giebt noch an, bei der Destillation bleibe etwas Paraldehyd als Rückstand und das Chloraceten erleide von einem Tage zum andern spontane Zersetzung. Im Jahre 1868 bereitete Kraut von Neuem Chloraceten, er fand alle Angaben von H.-H. bestätigt, das Produkt erstarrte bei 0° krystallinisch und kochte bei 45°. Neue Analysen hielten beide Chemiker nicht für nöthig, da die Formel hinlänglich festgestellt schien. In neuester Zeit endlich hat Stackewitz wieder mit Chloraceten gearbeitet, ohne über die Eigenschaften dieses Körpers Angaben zu machen.

H.-H. hatte behauptet, bei Einwirkung von Chloraceten auf benzoesauren Baryt entstehe Zimmtsäure; Kraut konnte diese Angabe nicht bestätigen. Friedel zeigte, dass durch Zusammenbringen von Chloraceten und Natriummethylat synthetisch Aceton gebildet wird. Stackewitz endlich gewann Crotonsäure, indem er Silber auf Chloraceten und Monochloressigsäure einwirken liess.

Die Zusammensetzung des Chloracetens und seine Isomerie mit dem Vinylchlorid (Monochloraethylen) waren gleich von Anfang auffällig erschienen.

Als man dann später, vom Standpunkte der Werthigkeit aus, die Ursache dieser Isomerie zu erklären sich bemühte, kam man zu der Ansicht, das Vinylchlorid enthalte jedenfalls doppelgebundenen Kohlenstoff, folglich könne das Chloraceten nur so constituirt sein, dass es neben einem 4werthigen Kohlenstoff einen 2werthigen Kohlenstoff enthalte, oder was dasselbe sagt, einen Kohlenstoff mit 2 ungesättigten Verwandtschaften:



vorausgesetzt natürlich, dass man nicht etwa 3werthigen Kohlenstoff annehmen will.

Eine derartige Auffassung ist seither vielfach als Grundlage theoretischer Betrachtungen benutzt worden und erst in allerneuester Zeit hat Paterno lange Speculationen über die Constitution der Crotonsäuren mitgetheilt, in denen das Chloraceten keine geringe Rolle spielt. Die Existenz einer mit dem Vinylchlorid isomeren Verbindung erscheint in der That für die Theorie von hoher Bedeutung; denn wenn ein so einfacher Fall nothwendig zur Annahme zweiwerthigen Kohlenstoffs führt, so ist dieselbe Annahme auch in complicirteren Fällen zum mindesten zulässig.

Uns schien nun — von dem theoretischen Standpunkte aus, den wir gegenwärtig einnehmen — die Existenz einer so constituirten Verbindung nicht gerade wahrscheinlich. Schon die Bildungsweise und das Zerfallen mit Wasser wollte uns nicht einleuchten; und nun gar spontane Zersetzung über Nacht. Soll dann weiter bei der Synthese des Acetons angenommen werden, der an C gebundene Sauerstoff des Methylalkohols löse sich los, um neben das Methyl in den Chloracetenrest einzutreten u. s. w.?

Bei dieser Sachlage glaubten wir die persönliche Bekanntschaft des Chloracetens machen zu sollen. Vier Möglichkeiten schwebten uns vor Augen:

- 1) Das Chloraceten ist wirklich, bei gleicher Moleculargrösse, mit dem Vinylchlorid isomer.
- 2) Beide Verbindungen sind vielleicht polymer und das Chloraceten bildet durch Spaltung seines Molecüls einen leichtern Dampf.
- 3) Vielleicht ist das Vinylchlorid noch nicht völlig rein dargestellt und fällt in reinem Zustande mit dem Chloraceten zusammen.
- 4) Vielleicht auch beruhen alle Angaben über das Chloraceten auf Irrthum und manche davon sogar auf Schwindel.

Als wir unsere Versuche begannen, konnte uns die zuerst ausgesprochene Vermuthung natürlich wenig wahrscheinlich erscheinen;

die dritte war kaum zulässig, weil das Vinylchlorid von Regnault untersucht worden ist, und wir wollen gleich beifügen, dass wir für reines Vinylchlorid den Siedepunkt -18° bis -17° beobachtet haben. Wir glaubten also die zweite Vermuthung für die wahrscheinlichste halten zu müssen. Jetzt, wo wir unsere Versuche abschliessen, zweifeln wir kaum daran, dass die sub 4 ausgesprochene Ansicht die richtige sei.

Wir haben zunächst nach H.-H.'s Vorschrift chemisch reinen Aldehyd mit Chlorokohlenoxyd behandelt, welches stets von Chlor befreit und bisweilen sogar aus vorher verflüssigtem entwickelt worden war. Da wir in unsere Geschicklichkeit Misstrauen setzten, haben wir den Versuch mehrfach wiederholt und die Bedingungen möglichst abgeändert. Das Chlorokohlenoxyd wurde in Aldehyd eingeleitet; es strömte in den Dampf von siedendem Aldehyd; es trat gleichzeitig mit Aldehyddampf in einen im Dampfbade erwärmten Kolben etc.; einmal haben wir auch flüssiges Chlorokohlenoxyd mit Aldehyd gemischt. Alle Operationen gaben dasselbe Resultat. Das Produkt erstarrte bisweilen schon in der abgekühlten Vorlage; bei der Rectification konnte der grösste Theil bei etwa 45° überdestillirt werden, das Destillat erstarrte bei 0° oder doch bei etwas niedrigeren Temperaturen. Schon bei der ersten Operation fiel uns auf, dass aus wenig Chlorokohlenoxyd unverhältnissmässig viel Chloraceten erhalten wurde; dass Salzsäure und Kohlensäure in irgend beträchtlicher Menge nicht auftraten. Bei der Destillation entwich fortwährend Kohlenoxychlorid; das Destillat war, trotz guter Kühlung, heiss; es zeigte 35° , 38° und selbst 41° ; es gerieth bisweilen sogar von selbst ins Sieden. Bei jeder Rectification wiederholten sich dieselben Erscheinungen; jetzt zeigten sich weitere Eigenthümlichkeiten; das Thermometer, statt langsam zu steigen, fiel während einiger Zeit, so dass die Fractionen sich beispielsweise so folgten: 1) $55-51^{\circ}$, 2) $51-47^{\circ}$, 3) $47-44^{\circ}$, 4) $44-45^{\circ}$, 5) $45-50^{\circ}$. Wurde in offene Vorlagen destillirt, so ging etwa die Hälfte des Produktes verloren und neben dem Geruch des Kohlenoxychlorids trat der des Aldehyds deutlich hervor. Auch die Destillationsrückstände zeigten ein merkwürdiges Verhalten. Wurde die Destillation direct weitergeführt, so gingen Produkte von hohen Siedepunkten über, selbst $100-120^{\circ}$. Hatte dagegen der Rückstand einige Zeit gestanden, so lieferte er bei der Destillation wieder viel niedrig siedendes Destillat mit allen angegebenen Eigenschaften.

Sehen wir von diesen eigenthümlichen Wärmeerscheinungen ab, so können wir sagen, dass auch wir die Angaben von H.-H. bestätigt gefunden haben. Auch die von Friedel beobachtete freiwillige Zersetzung zeigte sich bei unserm Präparat; in verschlossenen Gefässen aufbewahrt setzte das frisch dargestellte Produkt eine schwerere Flüssigkeit ab und beim Oeffnen des Gefässes entwich viel Gas. Gegen

Wasser verhielt es sich genau wie H-H. angiebt, aber die Menge der gebildeten Salzsäure ist wechselnd und wenn auch bisweilen nicht unbedeutend, so doch jedenfalls zu gering, als dass an einen Chlorgehalt von 57% gedacht werden könnte.

Alle diese Erfahrungen brachten uns auf die Vermuthung, das COCl_2 trete mit dem Aldehyd nicht nach irgend welchen einfachen Molecularverhältnissen in Wechselwirkung; es wirke vielmehr ähnlich wie ein Ferment. Wir liessen deshalb minimale Mengen von COCl_2 auf Aldehyd einwirken, meistens so, dass der aus einer mit flüssigem Kohlenoxychlorid gefüllten Flasche ausfliessende Dampf in den den Aldehyd enthaltenden Kolben eintrat. Dabei schied sich in der Kälte stets eine geringe Menge von Metaldehyd aus, der bei längerem Stehen wieder verschwand. Bei mittlerer Temperatur trat rasch Erwärmung des Aldehyds ein, die häufig bis 40° , einmal sogar (in $\frac{3}{4}$ Stunden) bis 47° stieg. Beim Destilliren und Rectificiren verhielten sich derartige Produkte genau wie das nach H-H. dargestellte Präparat.

Die oben erwähnten merkwürdigen Wärmeerscheinungen, die sich bei jeder Destillation wiederholten, führten uns zu der Ansicht, der Körper erleide eine Art von Dissociation; es destillire Aldehyd über, welcher in der Vorlage durch das gleichzeitig übergegangene COCl_2 von Neuem verändert werde. Wir richteten jetzt den Destillirapparat so ein, dass das Thermometer im Kochgefäss sowohl in die siedende Flüssigkeit als auch in den Dampf gestellt werden konnte; und dass die Dämpfe zunächst ein aufsteigendes, 1 Meter langes Rohr passiren mussten, in welchem sich oben wieder ein Thermometer befand. Dann folgte eine mit Eiswasser gekühlte Glasspirale von etwa 0,75 Meter Länge und die Vorlage mit einem dritten Thermometer. Bei allen solchen Destillationen zeigte sich, dass das Thermometer oben im Dampf verhältnissmässig niedrig stand, meist nur wenige Grade höher als der Siedepunkt des Aldehyds. Im Destillat trat stets Erhitzung ein, oft bis 38° und selbst bis 42° gehend. Wir wollen beispielsweise die bei einer derartigen Destillation von 5 zu 5 Minuten beobachteten Temperaturen mittheilen:

a	62	62	61	62	73	79	85	90	97
a'	45	45	45,5	47	46,4	44	42	41	41
b	37	39	38,5	38	34	26,5	24,5	24	23
c	—	28	31	33	36	36	36	36	35

a ist die Temperatur der siedenden Flüssigkeit, a' die Temperatur des Dampfes im Kochgefäss, b die Temperatur des Dampfes oben in der langen Röhre und c die Temperatur des Destillats.

Bei allen Destillationen und Rectificationen blieb, wie bereits erwähnt, ein bei höherer Temperatur siedender Rückstand. Wurde derselbe sofort weiter destillirt, so konnte durch mehrmaliges Rectificiren leicht reiner Paraldehyd gewonnen werden; war aber die Operation

unterbrochen worden, so begann das Sieden bei niedriger Temperatur und es wurde von Neuem viel niedrig siedendes und sich erwärmendes Product erhalten. Dies führte auf die Vermuthung, dass auch der Paraldehyd durch Kohlenoxychlorid verändert werde. Bringt man Paraldehyd mit wenig Kohlenoxychlorid zusammen und destillirt gleich, so geht unveränderter Paraldehyd über; lässt man dagegen einige Zeit stehen, etwa über Nacht, so verhält sich das Product bei der Destillation genau, als ob Aldehyd angewandt worden wäre.

Alle diese Beobachtungen werden am einfachsten durch folgende Annahme gedeutet: Der Aldehyd geht bei Anwesenheit von Kohlenoxychlorid unter Erwärmung zum Theil in Paraldehyd über; der Paraldehyd wird bei längerer Einwirkung desselben Körpers theilweise in Aldehyd verwandelt, ohne dass hierbei Erwärmung stattfindet. Ein aus Aldehyd oder aus Paraldehyd mit Kohlenoxychlorid gewonnenes Product ist also ein Gemenge der beiden Aldehydmodificationen, in welchen sich je nach den Bedingungen, namentlich der Menge des Fermentes und der Temperatur, ein Gleichgewichtszustand herstellt. Wird durch Erwärmen Aldehyddampf aus diesem Gemenge ausgetrieben, so kann die Hauptmasse desselben als Aldehyd abdestillirt werden; setzt man dasselbe Gemenge einer starken Kälte aus, so krystallisiren reichliche Mengen von Paraldehyd. Wird einem solchen Producte, etwa durch Schütteln mit Bleicarbonat das Ferment entzogen, so erhält man ein dem gerade stattfindenden Gleichgewichtszustande entsprechendes Gemisch von Aldehyd und Paraldehyd, die durch fractionirte Destillation getrennt werden können. Jetzt tritt im Destillate keine Erwärmung mehr ein, weil kein Körper mit übergeht, der eine neue Umwandlung des Aldehyds hervorbringen könnte.

Dasselbe Resultat wird bei der Destillation des kohlenoxychloridhaltigen Productes erhalten, wenn man die Dämpfe desselben über schwach erwärmten Aetzkalk leitet.

Wir müssen jetzt erwähnen, dass das Chlorkohlenoxyd sich in wiederholt destillirten Producten, zwar mehre Tage, aber doch nicht auf die Dauer erhielt. Statt dessen findet sich schliesslich Salzsäure darin, ohne dass dadurch die Präparate ihre Eigenschaften wesentlich geändert hätten. In der That ist auch Salzsäure selbst in sehr geringen Menge im Stande, sowohl den Aldehyd als auch den Paraldehyd in das schon mehrfach erwähnte Gemenge überzuführen; ja es scheint sogar, als wirke die Salzsäure energischer als das Chlorkohlenoxyd.

Auch die Schwefelsäure wirkt ganz in derselben Weise. Aldehyd erhitzt sich schon mit einem Tropfen dieser Säure bis zum Sieden und das erkaltete Product besteht zum grössten Theil aus Paraldehyd. Umgekehrt wird auch Paraldehyd von Schwefelsäure verändert: dieses zeigt die beträchtliche Veränderung des spec. Gew. der Flüssigkeit. Wird das aus Aldehyd oder aus Paraldehyd mittelst Schwefelsäure

erhaltene Product der Destillation unterworfen, so destillirt fast die ganze Menge als reiner Aldehyd über, der natürlich in der Vorlage als solcher verbleibt, da die Schwefelsäure als nicht flüchtiges Ferment nicht mit überdestillirt.

Bei diesen Destillationen zeigt ein in die siedende Flüssigkeit tauchendes Thermometer constant 44 — 45°, offenbar weil bei dieser Temperatur aus dem Gemenge von Paraldehyd und Aldehyd der letztere abdestillirt. Der Aldehyddampf ist anfangs überhitzt, zeigt aber, wenn die Destillation in dem früher beschriebenen Apparat ausgeführt wird, an dem obern Thermometer den richtigen Siedepunkt. Ist auf diese Weise Aldehyd entfernt worden, so stellte sich von Neuem Gleichgewicht her und der Paraldehyd geht schliesslich ganz in Aldehyd über. In derselben Weise erklären sich auch die bei Anwendung anderer Fermente (CO_2 , CO Cl_2) beobachteten Temperaturerscheinungen, und wenn dabei häufig die siedende Flüssigkeit höhere Temperatur zeigt als 45°, so beruht dieses offenbar darauf, dass in ihr nur wenig Aldehyd enthalten ist und dass schwächer wirkende Fermente oder zu geringe Mengen derselben den entwichenen Aldehyd nicht rasch genug durch neugebildeten zu ersetzen vermögen.

Schliesslich muss noch hervorgehoben werden, dass die so oft schon beobachtete Condensation des Aldehyds zu Crotonaldehyd auch in dem mit Chlorkohlenoxyd beladenen Aldehyd sowohl beim Stehen als bei der Destillation eintritt. So wird Wasser gebildet, welches das Chlorkohlenoxyd zerlegt und Salzsäure erzeugt, die ihrerseits von Neuem Condensation hervorrufen kann.

Fassen wir alle unsere Beobachtungen zusammen, so bleibt für uns kein Zweifel, dass wir denselben Körper unter Händen gehabt haben, welchen H.-H. als Chloraceten beschrieben hat. Wir wenigstens können dem Gedanken nicht Raum geben, dass es ausser dem Aldehydgemisch, dessen Verhalten wir beschrieben haben, noch eine andere auf dieselbe Weise darstellbare Substanz von denselben Eigenschaften giebt, die nach der Formel $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ zusammengesetzt ist. Alle Eigenschaften, die von dem Chloraceten angegeben werden, finden sich bei unserm Product und erklären sich leicht aus dessen Natur — mit Ausschluss natürlich der 57 pCt. Chlor. Die von Friedel beobachtete spontane Zersetzung ist oben erklärt worden.

Wenn nun aber das vermeintliche Chloraceten nur ein mit Chlorkohlenoxyd oder vielleicht mit Salzsäure beladenes Gemenge von Paraldehyd und Aldehyd ist, wie erklären sich dann die mit ihm ausgeführten Reactionen? Die von H.-H. behauptete Synthese der Zimmtsäure bietet hier keine Schwierigkeit, da sie von Kraut nicht bestätigt wurde. Wenn Stackewitz in der oben angegebenen Weise

Crotonsäure erhielt, so ist dieselbe wohl ohne Mitwirkung des Silbers und der Chloressigsäure entstanden. Ueber die von Friedel ausgeführte Synthese des Acetons sind wir noch nicht völlig im Klaren, das Eine aber können wir jetzt schon mittheilen, dass nämlich das Aceton dem Kaliumpermanganat gegenüber durchaus nicht so beständig ist, als man nach den Angaben von Péan de St. Gilles glauben könnte und wie es Friedel anzunehmen scheint. Das Aceton wird schon durch eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali (1 Th. Salz und 20 Th. Wasser) beim Erwärmen im Dampfbade vollständig und leicht zu Essigsäure und Kohlensäure verbrannt.

39. A. Kekulé: Ueber die Condensation der Aldehyde.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn. Eingegangen am 21. Februar.)

Bei jeder chemischen Arbeit setzt man sich, und heut zu Tage weit mehr als früher, der Gefahr aus, dass dieselben Versuche gleichzeitig und selbständig an anderen Orten und von anderen Chemikern ausgeführt werden. Dabei ist natürlich von der in bedauerlicher Weise um sich greifenden Sitte nicht die Rede, davon nämlich, dass Manche es für geeignet halten angefangene und durch vorläufige Mittheilungen bereits bekannt gewordene Untersuchungen Anderer aufzugreifen und weiter fortzuführen.

Als ich vor einiger Zeit den Nachweis lieferte, dass durch Condensation von Aldehyd Crotonaldehyd gebildet wird, hatte ich auch mit Baldrianaldehyd einige Versuche angestellt. Ich hatte einen etwas über 190° siedenden Aldehyd gewonnen, aus welchem durch Oxydation eine Säure erhalten werden konnte, welcher nach der Analyse des Silbersalzes die Formel $C_{10}H_{18}O_2$ zukommt. Vor Kurzem haben nun Riban und Borodine gleichzeitig angegeben, dass sie über denselben Gegenstand zu arbeiten angefangen haben, und ich werde also die Versuche mit Baldrianaldehyd vorläufig nicht weiter fortsetzen. Durch Behandeln eines Gemenges von Aldehyd und Valeral hatte ich ein gemischtes Condensationsproduct erhalten, welches indessen bis jetzt nicht näher untersucht wurde.

Kurz nachdem meine Mittheilung über die Bildung von Crotonaldehyd veröffentlicht worden war, kündigten Paterno und Amato an, dass sie durch Erhitzen von Aethylidenchlorid mit Aldehyd ebenfalls Crotonaldehyd erhalten hätten. Da ich, nach meinen sonstigen Erfahrungen eine derartige Reaction für unwahrscheinlich halten musste, hatte ich den Versuch wiederholt und gefunden, dass reines Aethylidenchlorid auf Aldehyd keine Wirkung ausübt, dass aber Condensation stattfindet, wenn das Aethylidenchlorid Spuren von Salzsäure enthält. Dann kann das angewandte Aethylidenchlorid durch Destillation fast

vollständig wiedergewonnen werden; die Condensation erfolgt nur durch die Salzsäure, denn Spuren von Salzsäure wirken beim Erhitzen auf Aldehyd ganz ebenso ein wie Chlorzink. Auch dieser kritische Versuch*) hatte das oben angedeutete Schicksal, er ist in der Zwischenzeit von Krämer und Pinner mit demselben Resultat angestellt worden, zu dem auch ich gekommen war. Vermuthlich haben auch Paterno und Amato bereits Gelegenheit gehabt, dieselbe Erfahrung zu machen, wenigstens wenn sie ihre Versuche in der früher angedeuteten Weise fortgeführt haben.

Auch eine andere hierher gehörige Arbeit muss kurz besprochen werden. Stackewitz giebt an, er habe durch Erhitzen eines Gemenges von Chloraceten, Monochloressigsäure und Silber eine flüssige Modification der Crotonsäure erhalten. Nun besitzt aber das Chloraceten, wie ich, in Gemeinschaft mit Dr. Zincke gezeigt habe, neben anderen merkwürdigen Eigenschaften auch noch die der Nichtexistenz, und es ist daher jedenfalls klar, dass die Crotonsäure, deren Silbersalz analysirt wurde, nicht nach der von Stackewitz angegebenen Bildungsgleichung entstanden sein kann. Ich vermute, dass weder die Monochloressigsäure noch das Silber eine Rolle gespielt haben, dass vielmehr Aldehyd durch Salzsäure zu Crotonaldehyd condensirt wurde. Da Stackewitz eine Säure erwartet hatte, so mag er den leicht oxydirbaren und deshalb sauer reagirenden Crotonaldehyd für flüssige Crotonsäure angesehen haben. Aus dem Aldehyd stellte er das Silbersalz dar; hätte er aus diesem die Säure wieder abgeschieden, so würde er wohl feste Crotonsäure erhalten haben.

Die zahlreichen in neuerer Zeit angestellten Versuche über Synthese des Crotonaldehyds und der Crotonsäure (Hr. Geuther wird die einmal gebräuchlichen Namen wohl vorläufig noch gestatten müssen, selbst wenn es sich bestätigen sollte, dass im Crotonöl niemals Crotonsäure enthalten ist) haben nun zu noch zahlreicheren theoretischen Speculationen Veranlassung gegeben, von welchen sich die von Paterno und von Lwow zwar durch Ausführlichkeit, aber nicht gerade durch Schärfe auszeichnen. Dass alle auf die Constitution des vermeintlichen Chloracetens basirten Schlüsse nicht sehr beweiskräftig sind, bedarf jetzt nicht mehr des Nachweises. Eine kritische Beleuchtung der übrigen Argumente scheint mir dermalen nicht geboten, ich will nur bemerken, dass ich das „Gesetz der Spaltung“ vorläufig für nicht mehr und nicht weniger bewiesen erachte als das „Gesetz der Condensation“, und ich kann weiter die Bemerkung nicht unterdrücken, dass mir alle Betrachtungen, welche die Allylverbindungen als Grundlage benutzen, auf nicht ganz sicherem Boden zu stehen scheinen, weil in der Geschichte der Allylverbindungen gewisse Widersprüche

*) Mitgetheilt der Niederrheinischen Gesellschaft am 12. Februar.

vorhanden sind, die erst durch neue Versuche beseitigt oder aufgeklärt werden müssen.

Ich halte es für geeignet, bei dieser Gelegenheit die Vorstellung mitzuthellen, die ich mir über die Wirkungsweise des Chlorzinks, und zahlreicher anderer Substanzen, bei der Aldehydcondensation und bei vielen anderen Reactionen gebildet habe. Das Endresultat solcher Condensationen ist Wasserentziehung und dadurch veranlasste Kohlenstoffbindung; aber der Wasseraustritt wird durch sehr geringe Mengen der einwirkenden Agentien hervorgebracht, er erfolgt selbst, wenn sehr beträchtliche Mengen von Wasser zugegen sind. Der jetzige Stand unserer Kenntnisse berechtigt nun zu der Annahme, dass in einer wässrigen Lösung von Chlorzink neben einer grossen Anzahl wasserhaltiger auch eine gewisse Anzahl wasserfreier Chlorzinkmolecüle enthalten sei. Dabei findet eine fortwährende Bewegung statt, durch welche wasserfreie Molecüle Wasser aufnehmen, während wasserhaltige ihr Wasser verlieren, so jedoch, dass der mittlere Gleichgewichtszustand stets derselbe bleibt. Sind nun Körper zugegen, welchen Wasser entzogen werden kann, so wird eine gewisse Anzahl der wasserfreien Molecüle, welche gerade Wasser aufzunehmen im Begriff sind, dieses Wasser den anwesenden Substanzen entnehmen, während andere, und wohl die grössere Zahl, das vorhandene Wasser benutzen. So wird, unter Mitwirkung der Zeit, von sehr geringen Mengen eines anwesenden Agens eine sehr beträchtliche Arbeit vollbracht. Man könnte sogar noch weiter gehen und die Wirkung des Chlorzinks auf die der Salzsäure zurückführen; denn dass eine wässrige Lösung von Chlorzink stets freie Salzsäure und freies Zinkoxyd enthält, wird jetzt wohl nicht mehr bezweifelt werden.

Dieselbe Vorstellung giebt von sehr zahlreichen Vorgängen Rechenschaft und ich zweifle nicht daran, dass derartige Reactionen bei der chemischen Thätigkeit des Pflanzenlebens eine wichtige Rolle spielen. Dass bei der vegetabilischen Synthese der Ameisenaldehyd häufig als Baumaterial dient, kann wohl kaum bezweifelt werden, und ich habe diese Vermuthung, ebenso wie andere hierher gehörige Ansichten wiederholt gegen Freunde und Fachgenossen ausgesprochen. Eine Veröffentlichung meiner Ansichten über den Chemismus der Pflanzenthätigkeit scheint mir noch jetzt verfrüht, weil unsere thatsächlichen Kenntnisse zu unvollkommen sind, und weil ich es für nutzlos halte, auf an sich nicht hinlänglich festgestellte Beobachtungen ganze Systeme von Hypothesen aufzubauen. Zur Erklärung der Pflanzenthätigkeit müssen die in der Pflanze stattfindenden Reactionen experimentell auf ihre Principien zurückgeführt und der Aufbau der complicirten Verbindungen durch den Versuch schrittweise verfolgt werden.

40. Erwin Willigk: Vorläufige Notiz über Oxydationsproducte des Paraffins.

(Eingegangen am 21. Februar.)

Wenn man Paraffin (fettfrei, beliebigen Ursprunges) mit einem Gemenge aus rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln erhitzt, so erhält man ein Gemenge von Substanzen, die ihren wesentlichen Eigenschaften nach, der Fettsäure- (und Oelsäure-) Reihe angehören.

Die Producte sind, je nach der Dauer der Einwirkung qualitativ und quantitativ verschieden, indem einzelne Kohlenwasserstoffe der Paraffine den oxydirenden Einflüssen einen viel kräftigeren Widerstand leisten als andere.

Schon nach etwa $\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung lässt sich ein Theil des Paraffins leicht verseifen, während mehrstündiges Erhitzen mit den Oxydationsmitteln erforderlich ist, um die letzten Reste in Alkalien leicht löslich zu machen. Mit der fortschreitenden Oxydation nimmt die Consistenz der Masse ab; nach kürzerer Einwirkung lassen sich in der wachsartigen oder butterartigen Masse noch leicht krystallisirbare Substanzen nachweisen, während nach durchgreifender Oxydation eine ölartige, der Hauptmasse nach schon in kalter verdünnter Sodalösung lösliche Flüssigkeit resultirt, in welcher keine, oder nur sehr geringe Mengen krystallisirbarer Körper enthalten sind.

Je weiter die Oxydation getrieben wird, desto reichlicher entweichen neben Untersalpetersäure nach flüchtigen Fettsäuren riechende Dämpfe. Das Erhitzen muss in weiten Gefäßen mit der Vorsicht vorgenommen werden, dass bei nicht zu hoher Temperatur stets Salpetersäure vorhanden bleibt, weil sonst die Masse sehr leicht übersteigt, was unfehlbar und zwar meistens unter Schwärzung derselben geschieht, wenn der Siedepunkt der Schwefelsäure erreicht wird. Ist durch Einwirkung der rauchenden Salpetersäure bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure das Paraffin soweit oxydirt, dass die Masse vollständig verseifbar wird, so lässt sich eine weitere Oxydation mit blosser Salpetersäure (am besten rauchender) vornehmen, die zwar langsamer wirkt, jedoch die Masse nicht so leicht übersteigen macht.

Es lassen sich nach dieser Methode leicht mehrere Pfunde Paraffin auf einmal in Arbeit nehmen.

Eine Portion (etwa $\frac{1}{2}$ Pfund) Paraffin wurde in einem weiten Glaskolben soweit oxydirt, dass es die Consistenz von Schweineschmalz annahm, während dem Erhitzen wurden die entweichenden Dämpfe in einem Liebig'schen Kühler condensirt, in einem Kolben aufgefangen, die Flüssigkeit mit Sodalösung beinahe neutralisirt und hierauf unter Zusatz von Kochsalz der Destillation unterworfen; das saure Destillat wurde mit Baryt erwärmt, der Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäure entfernt, und die filtrirte Flüssigkeit im Wasser-

bade zur Trockne gebracht. Das gelbe Salz, mit Wasser verrieben und mit Salzsäure zerlegt, schied auf der Oberfläche der Flüssigkeit Oeltropfen ab und zeigte den penetranten Geruch nach flüchtigen Fettsäuren. Der gelb gefärbte, intensiv nach flüchtigen Fettsäuren riechende Kolbeninhalt wurde von den Mineralsäuren getrennt und zur Entfernung der letzten Reste derselben wiederholt mit Wasser gewaschen, wobei sich dasselbe schwach gelb färbte und den Geruch nach flüchtigen Fettsäuren annahm.

Ein Theil dieser Masse wurde in 85procentigem Alkohol gelöst und in die Flüssigkeit trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sich weisse Flocken abschieden; von diesen getrennt, wurde die Lösung mit Soda beinahe neutralisirt und mit Wasser gemengt, worauf sich auf der Oberfläche eine schwach grünlich gelbe ölartige Flüssigkeit von intensivem Obstgeruche abschied. Eine solche Flüssigkeit scheidet sich sogleich ab, wenn man die Masse mit entsprechenden Mengen von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure versetzt.

Ein weiterer grösserer Theil der Masse wurde mit Wasser unter Zusatz von Kochsalz in einem Strome von Kohlensäure (um das Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden) der Destillation unterworfen, das stark saure Destillat mit Baryt gesättigt, der Ueberschuss des letzteren mit Kohlensäure entfernt, und die filtrirte gelb gefärbte Flüssigkeit im Wasserbade (da sich keine Krystallisation zeigen wollte) zur Trockne verdampft. Im Wasser vertheilt und mit Salzsäure zerlegt, zeigte sich unter Abscheidung von Oeltropfen intensiver Geruch nach flüchtigen Fettsäuren.

Der Retorteninhalt wurde mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat kalt geschüttelt; ein wesentlicher Theil löste sich auf, die rothbraune Flüssigkeit wurde von dem unveränderten Rückstande getrennt und mit Salzsäure zerlegt. Es scheidet sich sogleich ein fettartiger Körper von graugelber Farbe ab.

Der in verdünnter Sodalösung unlösliche Theil der Masse wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, in sehr verdünnter Natronlösung gelöst und die klare, rothbraun gefärbte Flüssigkeit siedend mit Chlorbaryum gefällt. Es scheidet sich eine rothbraune schmelzende Masse ab, die nach dem Erkalten hart, spröde und harzartig wird und von der sich die Lösung völlig klar abgiessen lässt. Diese letztere mit Salzsäure zerlegt, scheidet eine beinahe flüssige, fettartige Masse von grüner Farbe ab, deren Menge sich auf Zusatz von Kochsalz vermehrt.

Das harzartige Barytsalz giebt mit Salzsäure zerlegt eine braune, halb feste, weder aus Alkohol noch aus Holzgeist krystallisirbare und in beiden Lösungsmitteln nicht vollständig lösliche fettartige Substanz.

Da ich eben mit der Untersuchung dieser verschiedenen Oxyda-

tionsproducte beschäftigt bin, so will ich, um der Arbeit, deren Resultate ich bald vorlegen zu können hoffe, nicht vorzugreifen, keine weiteren Details anzuführen.

Prag, Februar 1870.

Correspondenzen.

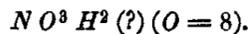
41. Ch. Friedel, aus Paris den 16. Februar 1870.

Sitzung der Academie vom 24. Januar.

Hr. Lecoq de Boisbaudran setzt seine Mittheilungen über die Licht-Spectren fort. Er führt u. A. an, dass er, geleitet durch eine Analogie mit dem Spectrum des Rubidiums, dahin gelangt ist, die eine von den drei gelben Linien des Kaliums zu halbiren, so dass die orange-gelbe Gruppe des Rubidiums hervorgebracht wurde.

Hr. Maumené macht bei Gelegenheit der Veröffentlichung von Hr. Fremy mehrere Methoden zur Darstellung von Oxyammoniak (Hydroxylamin) bekannt. 200 Grm. salpetersaures Ammoniak werden mit 2170 Grm. Salzsäure versetzt und zu dem Gemisch in kleinen Portionen und unter Abkühlung 522 Grm. Zinn hinzugefügt. — Der weitere Verlauf der Darstellung stimmt mit den Angaben von Hr. Lossen überein.

Hr. Maumené ist der Ansicht, dass sich bei der Reduction salpetersaurer Salze noch andere Producte bilden können, z. B.



Sitzung der Academie vom 31. Januar.

Hr. Lallemand veröffentlichte Beobachtungen über die Umformung von octaedrischem Schwefel in unlöslichen. Eine concentrirte Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff wird in ein Matras von Glas eingeschlossen und der Einwirkung von Sonnenstrahlen ausgesetzt, die durch eine Linse von Quarz oder Glas gesammelt werden. Nach einigen Secunden sieht man an der Stelle, wo das Lichtbündel in die Lösung fällt, einen gelben Fleck von unlöslichem Schwefel entstehen, dessen Umfang schnell wächst. Analysirt man das austretende Licht, so zeigt sich, dass das Licht-Spectrum aller zwischen die Linien G und H fallenden Strahlen entbehrt und dass das ultra-violette Spectrum gänzlich verschwunden ist. Es sind also die chemischen Strahlen absorbirt worden und sie haben die Umwandlung bewirkt. In Schwefelkohlenstoff gelöster Phosphor zeigt dieselbe Erscheinung, aber weit weniger stark. Das heraustretende Licht enthält noch alle Lichtstrahlen, obgleich dieselben in der Nähe der Linie H eine merkliche Abschwächung zeigen.

Die HH. Troost und Hautefeuille haben eine Arbeit über die Verbindungswärme des Bors und Siliciums mit Chlor und Sauerstoff gemacht und dieselbe der Academie in dieser Sitzung und der vom 7. Februar vorgelegt. Die Wärme, welche bei der Verbindung des Chlors mit Bor frei wird, bestimmten sie, indem sie in der Muffel des Calorimeters trocknes Chlorgas zu amorphem Bor treten liessen und das gebildete Chlorbor sofort durch Wasser zerlegten. In einem vorhergehenden Versuch wurde die Wärmemenge gemessen, welche durch die Zerlegung des Chlorbors mittelst Wassers erzeugt wird. Die Verbindung von Bo mit Cl_3 giebt 104,000 cal.

Die durch die Verbindung von Bo mit $\frac{3}{2}$ O freigemachte Wärme liess sich aus den vorhergehenden Versuchen schliessen, wenn man von der erhaltenen Gesamtwärme so viel abzog, als durch die Bildung verdünnter Salzsäure erzeugt wird. Man fand sie dann zu 158,600 cal.

Bei dem amorphen Silicium wurde verfahren wie bei dem amorphen Bor; es wurde eine bekannte Menge Bor zugefügt, bei dessen Verbrennung eine hinreichend grosse Temperaturerhöhung stattfindet, um das Silicium in Chlorür zu verwandeln. Man hat so gefunden, dass das Silicium (= 28) bei seiner Vereinigung mit Chlor 157,640 cal. giebt. Mit Sauerstoff giebt dieselbe Menge 219,240 cal.

Die Umwandlungswärme des amorphen Siliciums in krystallisirtes oder geschmolzenes erhielt man, indem die verschiedenen Varietäten in der Muffel in Salpetersäure-Fluorwasserstoffsäure aufgelöst wurden.

Diese Wärme beträgt für das Silicium 8120 cal. Die Auflösung des krystallisirten und geschmolzenen Siliciums giebt dieselbe Wärmemenge.

Die Verfasser machen auf die Wichtigkeit aufmerksam, welche die Kenntniss der vorhergehenden Zahlen für die Erklärung gewisser metallurgischer Vorgänge haben kann.

Ein Aequivalent Silicium giebt bei der Vereinigung mit derselben Menge Sauerstoff mehr als das Doppelte an Wärme ab, als ein Aequivalent Kohlenstoff.

Wenn Kohlenstoff nur in Kohlenoxyd übergeht, wie das bei vielen Hochöfen stattfindet, so entwickelt er ungefähr drei Mal weniger Wärme ab, als wenn dasselbe Gewicht an Silicium in Kieselerde übergeht. Das Silicium ist ein unentbehrlicher Bestandtheil bestimmter Schmelzen für den Läuterungsprocess nach Bessemer geworden, denn dasselbe entwickelt beim Verbrennen im Converter nicht nur mehr Wärme, sondern diese Schmelzen können auch noch während des Läuterungsprocesses auf einer viel höheren Temperatur erhalten werden, als die der gewöhnlichen Schmelzen. Wenn man die letzteren mittelst Sauerstoff läutert, so zeigen sie bei dem Vorgang lebhaftes Funkenprühen und eine schnelle Verbrennung von Eisen, was bei den

Silicium-Schmelzen nicht stattfindet, welche bei einer viel höheren Temperatur sich langsamer oxydiren.

Hr. Deville schreibt diese Verschiedenheit einer Auflösung einer gewissen Menge Kohlenoxyd in den kohlenhaltigen Schmelzen zu, welche an den weniger heissen Stellen das Sprühen (rochage) verhindert.

Eine darauf folgende Bemerkung von Hrn. Deville setzt diese Auseinandersetzung fort und erklärt auch aus der Aufnahme von Wasserstoff in geschmolzenem Platin die Funken, welche dies Metall aussendet.

Hr. Landrin hat sich damit beschäftigt, die Theilung zu ermitteln, welche zwischen zwei im Ueberschuss angewandten Basen und einer bestimmten Quantität Säure stattfindet. Zu dem Zweck hat er ein Gemenge gleicher Gewichtstheile geschlemmten Zinkoxyds und Bleioxyds mit einer Lösung von Salpetersäure von bekanntem Gehalt behandelt. In der filtrirten Flüssigkeit bestimmte er die Menge des Zinks und des Bleis. Mehrere Versuche gaben ihm für das Verhältniss der an das Blei und der an das Zink gebundenen Salpetersäure die Zahlen 1:4.

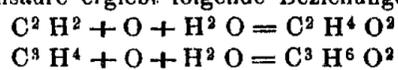
In andern Fällen wurde ein Oxyd allein angegriffen. Die Bereitungsweise der Oxyde hat übrigens beträchtlichen Einfluss. Bei Anwendung von kohlensaurem Zink und kohlensaurem Blei fand der Verfasser so ziemlich das oben angegebene Verhältniss wieder. Andere Gemenge kohlenaurer Salze gaben ihm folgende Resultate:

Zink und Barium . . .	1 Zn O auf 2 Ba O
Zink und Kupfer . . .	3 Zn O auf 1 Cu O
Zink und Calcium . . .	1 Ca O auf 1 Zn O
Blei und Kupfer . . .	3 Pb O auf 4 Cu O

Hr. Bourgoin macht aus seinen Untersuchungen über die Electrolyse von Oxalsäure-Lösungen den Schluss, dass es nicht die Säure $C^2 H^2 O^4$ ist, welche durch den electrischen Strom zersetzt wird, sondern die Gruppe $C^2 H^2 O^4 + 2 H^2 O$. Der am positiven Pol in Freiheit gesetzte Sauerstoff verbrennt eine entsprechende Quantität Säure; es entweicht nur Kohlensäure.

Sitzung der chemischen Gesellschaft am 4. Februar.

Hr. Berthelot unterhält die Gesellschaft mit seinen Untersuchungen über die Oxydation des Acetylen und des Allylens. Die Vergleichung der Formeln dieser beiden Gase mit denen der Essigsäure und Propionsäure ergibt folgende Beziehungen:



Diese Beziehungen konnten sogleich dadurch verwirklicht werden, dass Luft und Acetylen mit einer verdünnten Lösung von Kalihydrat in Berührung gebracht wurden. Nach Verlauf von sechs Monaten

fund sich essigsäures Kalium vor. Zu gleicher Zeit hatte sich eine bituminöse Masse gebildet, die C, H und O enthielt. Das Acetylen kann auf eine viel vollständigere Weise mittelst reiner Chromsäure in Essigsäure umgewandelt werden. Es ist gut die Reaction zu mässigen, indem man die Säure in wässriger Lösung auf das Gas einwirken lässt. Allylen giebt mit Chromsäure Propionsäure, aber die letztere ist stets von wechselnde Mengen von Essigsäure und Ameisensäure begleitet, welche die Producte einer tiefer greifenden Oxydation sind.

Propylen, in gleicher Weise behandelt, hat auch eine beträchtliche Menge Propionsäure gegeben, ausserdem Aceton und Essigsäure. Aceton hat niemals Propionsäure gegeben. Chromsäure greift den Kohlenstoff selbst an.

Reisskohle, bis zur Weissglühhitze in einem trockenen Chlorstrom erhitzt, gab Oxalsäure. (?)

Bei der Oxydation des Allylens scheint sich vor der Propionsäure eine flüchtige, neutrale, vom Acrolein und Aceton unterschiedene Verbindung zu bilden, welche wahrscheinlich die Formel $C^3 H^4 O$ hat. Diese Verbindung muss vom Hydrat des Allylens abgeleitet werden können, einer Verbindung, welche Hr. Berthelot durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Allylen dargestellt hat und die mit dem Isopropylalkohol verglichen werden kann. Sie wäre mit dem Kohlenoxyd vergleichbar und würde der Typus einer neuen Klasse von Sauerstoffverbindungen sein, analog dem Kampfer, der gleichfalls durch Wasserbindung in eine einbasische Säure verwandelt werden kann.

Vielleicht könnten aus der Verbindung durch Wasserentziehung mittelst Phosphorsäureanhydrid Säuren erhalten werden. In dieser Reaction ist die Bildung von Aceton oder analoger Körper vorgezeichnet.

Hr. Maumené sucht durch eine umständliche Untersuchung über die Zersetzung des oxalsauren Bleis die Gesellschaft von der Richtigkeit seiner Theorie zu überzeugen. Danach müssten $3 C^2 O^3$ auf ein einziges Aequivalent Bleioxyd einwirken unter Bildung von metallischem Blei und gleichzeitig von 2 vol. CO^2 auf 1 vol. CO . Hr. Maumené hat dargethan, dass diese Verhältnisse zwischen den beiden Gasen sich im Anfang des Versuchs finden. Später tritt ein Ueberschuss von Bleioxyd dazwischen und verbrennt das Kohlenoxyd; dann wechselt das Verhältniss. —

Die HH. Caventou und Willm haben eine Verbindung $Hg Cu J^2$ erhalten; sie ist schön roth und dadurch bemerkenswerth, dass diese Farbe beim Erhitzen sich in schwarz verwandelt; beim Erkalten jedoch nimmt die Verbindung ihre schöne Farbe wieder an. Jodkalium wirkt in der Kälte nicht auf sie ein; beim Erhitzen löst sich Jodquecksilber und Jodkupfer bleibt zurück. Ammoniak bildet damit beim Erwärmen eine schön blaue krystallisirte Verbindung unter

Abscheidung von metallischem Quecksilber. Der Körper wurde durch Einschütten eines Kupfersalzes in eine Lösung von Jodquecksilber in Jodkalium dargestellt.

Hr. Bourgoïn veröffentlicht seine Arbeit über die Electrolyse der Oxalsäure, von der schon die Rede gewesen ist.

Hr. Lamy giebt eine neue interessante Anwendung von seinem Pyrometer oder vielmehr Dissociations-Thermometer an. Um die Temperaturschwankungen, welche in der Tiefe eines Brunnens, im Innern der Erde oder an irgend einem andern schwer zugänglichen Orte stattfinden, bequem und ununterbrochen messen zu können, schlägt er vor, eine kleine Metallkapsel anzuwenden, welche die Verbindung von Chlorcalcium mit Ammoniak enthält, deren Dissociationstensionen Hr. Isambert studirt hat, Spannungen, welche von 0° bis 46° zwischen 141 Mm. und 1,50 M. schwanken. Die Metallkapsel steht mit einem Quecksilbermanometer mittelst einer sehr dünnen Metallröhre in Communication. Man hat so ein sehr empfindliches Thermometer.

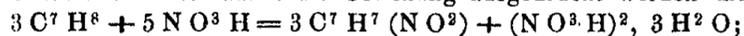
Sitzung der Academie am 7. Februar.

Hr. Maumené behauptet aus der Einwirkung, welche Chlor auf Jodäthyl ausübt, schliessen zu dürfen, dass in den sogenannten Substitutionserscheinungen der chemische Typus zusammenfällt (*s'éroule*).

Die HH. Troost, Hautefeuille, Deville und Berthelot machen Mittheilungen, welche schon besprochen sind.

Hr. Rosenstiehl macht einen Versuch, die Bedingungen für die gleichzeitige Bildung zweier isomerer Körper festzustellen. Er hat früher darauf aufmerksam gemacht, dass die Bildung der zwei Nitrotoluole in Verhältnissen stattfindet, welche je nach den Versuchsbedingungen variiren, aber nur innerhalb gewisser Grenzen und zwar so, dass man niemals mehr als 2 Theile der einen isomeren Verbindung auf einen Theil der anderen erhalten kann. Wenn man sehr concentrirte Salpetersäure anwendet, so bilden sich 2 Theile des α -Nitrotoluols, und wenn die Säure sehr verdünnt ist, so dass sie fast nicht mehr einwirken will, erhält man zwei Theile β -Nitrotoluol. Die bei der letzteren Reaction entstehende Säure hat die Zusammensetzung $(\text{NO}^3\text{H})^2$, $3\text{H}^2\text{O}$ und wirkt nicht mehr auf Toluol ein.

Der Verfasser schliesst daraus, dass die Einwirkung der Salpetersäure auf das Toluol durch die Gleichung ausgedrückt werden muss:



indem die Substitution von NO^2 für H gleichzeitig sich bei 3 Molekülen Toluol vollzieht. In Folge dessen meint er, wenn sich bei einer gleichzeitigen Einwirkung 2 Isomere bilden, dass dann sich nicht weniger als ein Theil der einen und nicht mehr als zwei Theile der andern bilden können.

Er stellt sogar Gleichungen auf, in denen er die Zahl der an der Reaction theilnehmenden Moleküle einführt und die Zahl der isomeren Verbindungen, welche unter den gegebenen Umständen entstehen können und leitet daraus die Grenzverhältnisse der gebildeten isomeren Körper ab. Er zieht sogar aus seiner Gleichung den Schluss, dass durch Einwirkung von Salpetersäure das dritte Nitrotoluol, welches die Kekulé'sche Theorie voraussehen lässt, nicht entstehen kann. Denn wenn dieser Körper sich bilden würde, so müsste er sich in äquivalenten Mengen mit den beiden anderen Nitrotoluolen bilden, was nicht der Fall ist.

Der Versuch von Hrn. Rosenstiehl scheint mir äusserst interessant zu sein. Nichtsdestoweniger entgeht er nicht gewissen Einwürfen, von denen mir der gewichtigste der zu sein scheint, welcher sich auf die Annahme eines Zusammenhanges zwischen der Bildung isomerer Verbindungen bezieht, den er gleichwohl als zwischen bestimmten Grenzen schwankend betrachtet.

Die Existenz dieser Grenzen selbst, welche zu Gunsten der Hypothese von Hrn. Rosenstiehl zu sprechen scheinen, ist ja gar kein Beweis dafür, da sie auf jeden Umstand zurückgeführt werden können, schliesslich auf das Molekül.

42. K. O. Čech: Ueber den ersten böhmischen Diamant.

(Eingegangen am 21. Februar.)

Hr. Dr. V. Safarik, Professor der Chemie am böhm. Polytechnikum in Prag, welcher den im Januar in Böhmen gefundenen ersten Diamant nach zahlreichen, wiederholten Versuchen wirklich als solchen bestimmte, theilte am 16. Januar in der Sitzung der königl. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften seine letzten mit dem Dlazkovicer Diamanten angestellten Versuche mit. Hr. Prof. Safarik theilte seine bezüglichen Beobachtungen auch dem französischen Chemiker Hrn. Deville mit, welcher in seinem Briefe verspricht, über diesen äusserst interessanten Fund in der franz. Akademie der Wissenschaften zu referiren. Da jedoch Hr. Deville den lebhaften Wunsch äusserte, man möge einen Splitter des Diamanten verbrennen, um über die Natur des Minerals vollkommen sicher zu sein, so berief auf einen Antrag des Geologen Hrn. Joachim Barrande Hr. Prof. Safarik eine Commission Prager Fachmänner, um in ihrer Gegenwart das interessante Experiment vorzunehmen. In Folge dessen versammelten sich am 12. Februar im Laboratorium des Hrn. Prof. Safarik die Herren Prof. Krejci, Prof. Zenger, Prof. Rochleder, Prof. von Waltenhofen und Prof. Dr. Ritter von Zefarovic. Ehe man zu dem Experimente schritt, constatirte Hr. Prof. Krejci

die Identität des ihm vom Cassirer der gräfl. Schönborn'schen Herrschaften zur Bestimmung übergebenen Edelsteins mit dem nun zu untersuchenden Diamanten. Die hierauf angestellten physikalischen Versuche ergaben, dass der Stein wirklich Diamant ist. Hierauf wurde ein Stückchen desselben abgezwickelt und die etwa 2 Milligramm wiegenden fünf feinen Splitter wurden in einer Glasröhre in Sauerstoff binnen 10 bis 15 Minuten verbrannt; das durch die Verbrennung erzeugte Gas erwies sich als Kohlensäure. Vier Splitter verbrannten vollständig, ein fünfter blieb unverbrannt in der Röhre zurück. Hierauf wurde von den anwesenden Gelehrten ein Protocoll verfasst, gefertigt und an Hrn. Deville nach Paris gesendet.

Sowohl das Mineral als das angeführte Protocoll wird im böhm. National-Museum deponirt.

Befürchtungen, dass etwa eine Irrung in der Bestimmung des Minerals vorliege, wie sie das Londoner Blatt „Nature“ äussert, sind durch genaue Recherchen vollkommen entkräftet, da es nun erwiesen ist, dass der gräfl. Schönborn'sche Edelsteinschleifer nur böhmische Edelsteine, meistens Pyrope in die Arbeit bekommt, und es scheint der Diamant rühre aus dem bei Meronic vorkommenden Serpentin.

Der böhmische Fund hätte also Aehnlichkeit mit den von Rose beschriebenen Fundorten brasilischer Diamanten, welche ebenfalls im Serpentin, Itakolumit und Amphibolit vorzukommen pflegen.

Die Herren Prof. Krejci und Safarik werden heuer den zwischen Podsedic, Chrastan, Lovosic und Bilin liegenden Fundort des Minerals einer genauen mineralogischen Untersuchung unterwerfen.

Das vorgenommene Experiment gelang auch in so fern glücklich, dass der Diamant seine scharfen Kanten und Flächen unversehrt beibehielt. Die Härtebestimmung desselben ergab, dass seine Härte grösser ist als jene des indischen und brasilischen Diamantes.

Da Hr. Prof. Safarik in den „Comptes rendus“ eine erschöpfende und vollständige Schilderung seiner Versuche niederlegen wird, so erlaube ich mir, auf dieselbe behufs specieller Daten hinzuweisen.

43. R. Gerstl, aus London, 21. Februar.

Vor etwa einem Jahre hat Sorby die Entdeckung eines neuen Elementes, das er Jargonium benannte, angekündigt. Hierauf bezügliche Notizen finden sich in den Londoner Briefen des 6., 8. und 13. Hefes der vorjährigen „Berichte“. In der am 10. d. stattgehabten Sitzung der Royal Society erklärt Sorby, dass er irre gegangen wäre, dass das von ihm beobachtete Absorptionsspectrum nicht einem neuen Elemente angehöre, sondern bloss einer Verbindung von Uran und

Zirkon. Der Verfasser giebt eine längere Beschreibung der Umstände, welche ihn so sehr fehl geleitet hätten, von welchen Umständen der wichtigste wohl der ist, dass in den Zirkoncrystallen, die zum Experimente gedient hatten, durch die üblichen chemischen Reactionen kein Uran entdeckt werden konnte. Erst auf anderen Wegen kam Sorby zu der Beobachtung, dass die Gegenwart von nur $\frac{1}{500000}$ Gramm Urans genügend ist, das Spectrum des weiland Jargonium zu erzeugen. Die Eigenthümlichkeit, dass die Absorptions-Spectra zweier Elemente einander so beeinflussen, zeigt sich auch bei einigen Dydim- und Lanthanverbindungen. Selbst solche Stoffe, deren Boraxperle an und für sich keine Licht-Absorption zeigt, wie z. B. Zinkoxyd, vermögen die Bänder des Zirkons und des Urans zu verändern. Sorby glaubt daher diese zwei Elemente als nützliche Reagentien empfehlen zu können, wenn es sich handelt um die Entdeckung von Spuren von Substanzen in irgend einem Minerale. Sorby's Mittheilung zeigt, nicht etwa dass die Spectralanalyse unverlässlich wäre, sondern im Gegentheile, dass dieselbe einer wunderbaren Genauigkeit fähig. In den von verschiedenen Chemikern ausgeführten Zirkonanalysen ist das beigemengte Uran ganz und gar übersehen worden.

Die Mitglieder der Chemical Society wurden am 17. d. von Prof. Tyndall mit einigen interessanten Experimenten amüsirt. Gegenstand der Experimente und der Demonstration war die Einwirkung des Lichtes auf Gase und Dämpfe. Das Wesentliche dieser Arbeit wurde bereits vor einem Jahre der Royal Society unterbreitet und derselben zu jener Zeit auch in diesen Blättern Erwähnung gethan. Eine luftlèer gemachte Gasröhre (von ungefähr 3 Fuss Länge und 3 bis 4 Zoll Durchmesser) wurde mit einem Gemenge von 28 Theilen Stickstoff und 16 Theilen Sauerstoff gefüllt und auf das eine Ende der Röhre wurde das durch eine Linse concentrirte Licht einer electricchen Lampe gerichtet; der Strahl passirte durch die Röhre ohne irgend eine Verminderung seiner Intensität. Eine zweite evacuirte Röhre ward mit Stickoxydulgas gefüllt; hier konnte das Licht anfänglich gar nicht durchpassiren, — erst nach einiger Zeit erschien eine bläuliche Wolke. In dieser zweiten Röhre war materiell nichts anderes als in der ersten, — was mag also die Ursache des verschiedenen Verhaltens gegen die Lichtwellen sein? Nichts anderes als die Verschiedenheit in der Form und Grösse der Molecüle. Dieses und weitere derartige Experimente haben Tyndall zur Vorstellung von Molecülen und Atomen gezwungen; in der That ruht sein Glaube an die Existenz von Atomen weit mehr auf diesen physicalischen Beweisen, denn auf den Argumenten, welche in der chemischen Welt Geltung hätten und welche kürzlich von Prof. Williamson so meisterhaft vorgebracht worden sind. Würde er irgendwie gezwungen sein, die Vorstellung von Atomen aus seinem Geiste zu bannen, und hätte er an die Stelle jener Vorstellung

nichts anderes zu setzen als die abstracte Idee von „Multiplen Proportionen“, so wäre er total unfähig, sich irgend welchen Begriff über stoffliche Veränderungen, wie etwa in dem obigen Experimente, zu machen. Der oben beschriebene Versuch wurde mit vielen anderen Dämpfen noch, wie Allyl-Jodid, Butyl-Nitrit, Benzol u. s. w., ausgeführt. Dies, sowie die Variationen betreffs des Lichtstrahles, sind, wie erwähnt, in diesen Blättern schon berichtet worden.

Gleichzeitig mit diesem Gegenstande besprach Prof. Tyndall auch seine jüngsten Experimente über die in der Atmosphäre schwebenden Particeln. Nach seinen Untersuchungen sind dieselben ganz und gar organischer Natur, denn Luft, welche durch rothglühende Röhren geleitet worden, war frei von denselben. Diese Organismen wurden schon 1836 von Schwann beobachtet, allein Tyndall's Verdienst besteht darin, dass er zeigt, wie diese Theilchen den Lichtstrahl polarisiren und dass somit ihre Gegenwart oder Abwesenheit leicht zu constatiren ist.

Diese Particeln scheinen gegenwärtig die Aufmerksamkeit vieler Forscher in Anspruch zu nehmen. In den gelehrten Gesellschaften in Dublin, Glasgow, Manchester wurden hierauf bezügliche Arbeiten im Laufe der jüngsten zwei Wochen vorgetragen. Auch in der hiesigen Chemical Society lag eine Mittheilung von Chapman über den Nachweis und die quantitative Bestimmung der in der Luft suspendirten organischen Materie. Eine bestimmte Menge von Luft, etwa 100 Litres, wird mittelst eines Aspirators durch ein Filter gesaugt. Das Filter besteht aus fein gepulvertem Bimsstein auf einem Drahtgewebe, welches in passender Weise in einen Glasrichter eingefügt ist. Wenn die gewünschte Quantität Luft durch das Filter passirt hat, so wird letzteres mit kochendem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Kalilauge und übermangansaurem Kali behandelt, damit der Stickstoff der organischen Materie in Ammoniak überführt werde und dieses dann mittelst Nessler's Probe bestimmt.

Chapman hatte auch eine kleine Notiz über Alkoholreactionen mitgetheilt. Er fand, dass käuflicher Amyl-Alkohol eine Mischung zweier chemisch gleicher, aber physicalisch verschiedener Flüssigkeiten sei; die eine Flüssigkeit dreht die Polarisationsebene, die andere nicht. Um dieselben zu trennen destillirte er die Mischung über caustischer Soda oder Chlorcalcium, wodurch eine Scheidung wohl stattfindet — der nicht rotirende Alkohol wird von der Soda oder dem Chlorcalcium zurückgehalten, der rotirende geht über —, allein bei wiederholten Destillationen ergaben sich immer geringere Mengen des Destillates. Bei näherer Untersuchung fand Chapman, dass der den polarisirten Lichtstrahl drehende Alkohol in den nicht nicht-drehenden umgewandelt werde. Eine andere Wahrnehmung mit Bezug auf das Verhalten von Alkohol ist die, dass, wenn man, um wasserhaltigen Alkohol zu trock-

nen, ihn über caustischer Soda destillirt, das Destillat mehr Wasser enthält als der Alkohol ursprünglich hatte. Diese Erscheinung kann nicht anders erklärt werden als durch die Annahme, dass ein Theil des Alkohols mit einem entsprechenden Theile des Natrons während des Kochens seine Bestandtheile auswechseln: $\text{Na OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{NaOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Das so gebildete Wasser geht natürlich in das Destillat über. Williamson knüpfte an diese letztere Mittheilung die Bemerkung, dass dieselbe eine Bestätigung der Ansicht sei, der zufolge eine Doppelzersetzung stattfände, wenn Kalihydrat in Alkohol gelöst wird, und dass diese Ansicht ihre Begründung in der wohlbekanntenen Reaction hätte, zufolge welcher bei Einleiten von Kohlensäure in eine alkoholische Lösung von Kalihydrat nicht bloss kohlen-saures Kali, sondern auch kohlen-saures Kalium-Aethyl gebildet wird.

An demselben Abende zeigte Perkin ein modificirtes Verfahren für die Synthese der Cyanwasserstoffsäure. Berthelot mengt Acetylen mit Stickstoff und sendet durch das Gemisch den electrischen Funken. Perkin erspart sich die Mühe, das Acetylen direct darzustellen; er leitet Stickstoff durch Benzol und entladet dann den Funken in dem mit Benzoldämpfen vermengten Stickstoff, oder er benutzt eine Mischung von Ammoniakgas und Aetherdämpfen. Stickstoff und Aether sind nicht günstig für die Bildung der Blausäure.

Für die nächste Sitzung (28. Februar) ist angekündigt:

- 1) C. Liebermann: Ueber Chrysen.
 - 2) C. Scheibler: Betain und dessen Constitution.
-

Berichtigung

in No. 2:

Seite 96, Zeile 19 von oben
statt „Formel 2“ lies „Formel 1“.

Sitzung vom 28. Februar.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Nach Genehmigung des Protokolls der letzten Sitzung und General-Versammlung werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder

die Herren:

Fr. Bornemann, Stud. chem., Berlin.
C. H. Schellbach, Professor, Berlin.
L. Schiele, Dr. phil., Berlin.
L. Schirmer, Berlin.

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

Dohrandt, Stud. chem., Heidelberg.
J. W. Gunning, Professor, Amsterdam.
Jos. Habermann, Assistent, Wien.
K. Hildegh, Professor, Bonn.
Nasse, Dr. phil., Privatdocent, Halle a. S.
L. Pfandler, Professor, Innsbruck.
H. Rose, Assistent, Amsterdam.
C. Voigt, Neuwerk bei Oelze (Thüringen).
H. Weidel, Stud. chem., Heidelberg.
Ph. Wesselsky, Wien.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

1. „Der Naturforscher.“ Wochenblatt zur Verbreitung der Fortschritte in den Naturwissenschaften. Jahrg. 1868 u. 69. (Geschenk der F. Dümmler'schen Verlagsbuchhandlung.)
2. Berichte über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. Br. (Bd. 5, Heft 1 u. 2) mit dem Vorschlage des regelmässigen Austausches gegen die „Berichte.“
3. W. Odling, Handbuch der Chemie, Bd. I. Deutsche vom Verfasser autorisirte Bearbeitung von A. Oppenheim (geschenkt von Letzterem.)
4. Ad. Wurtz, Geschichte der chemischen Theorien; deutsch herausgegeben von A. Oppenheim (geschenkt von Letzterem).

Mittheilungen.

44. C. Graebe und C. Liebermann: Ueber die hoch siedenden Destillationsproducte des Steinkohlentheers.

(Vorgetragen von C. Liebermann.)

Von einer Fabrik, welche die Destillation des Steinkohlentheers bis auf Coaks betreibt, wurde uns zur Untersuchung auf Anthracen ein Material zugestellt, das unsere Aufmerksamkeit in hohem Grade erregte. Dasselbe ist eine feste, obwohl etwas fettig anzufühlende Substanz von intensiv citronengelber Farbe; auf dem Bruch zeigt sie grosse Krystallflächen von grügelber Fluorescenz, sie schmilzt bei 150° C., der Siedepunkt fast der ganzen Masse liegt über dem des Quecksilbers. Lösungsmittel wie Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff lassen sie sogleich als ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe erkennen, von denen der eine Theil, ca. $\frac{1}{3}$ der ganzen Masse, leicht in Lösung geht und einen niedrigen Schmelzpunkt zeigt, der Rest schwer löslich ist und über 230° schmilzt. Das Material zeigt sonach grosse Aehnlichkeit mit einem Gemisch von Chrysen mit niedrig schmelzenden Kohlenwasserstoffen. Bei der Unklarheit, welche bisher in Betreff der Constitution dieser Verbindungen herrscht, schien es uns von Interesse, die Untersuchung derselben vorzunehmen; die Entfernung unserer Wohnorte veranlasste uns aber die Aufgabe insofern zu theilen, daß der Eine den leichtlöslichen, der Andere den schwerlöslichen Theil des Materials zu bearbeiten unternimmt.

a. Ueber Chrysen. Von C. Liebermann.

Behandelt man die beschriebene Substanz in mehreren aufeinanderfolgenden Operationen mit ihrem beiläufig vierfachen Gewicht kalten Schwefelkohlenstoffs, so bleibt ein amorphes schwefelgelbes Pulver als Rückstand. Es zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den constanten Schmelzpunkt $245-248^{\circ}$. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ist es schwer löslich, nicht allzulöslich in siedendem Eisessig und Benzol, aus dem es beim Erkalten in sehr kleinen Blättchen ausfällt. Bei mehrmaligem Umkrystallisiren nimmt die Gelbfärbung ab, ohne sich ganz zu verlieren, doch ist es immerhin möglich, dass der völlig reine Kohlenwasserstoff farblos ist. Mit Pikrinsäure in kochendem Benzol bildet er eine in brannen Nadeln krystallisirende Verbindung. Heisse concentrirte Schwefelsäure löst ihn unter Bildung einer Sulfosäure mit grüner, bei sehr grossem Ueberschuss an Säure mit violetter Farbe; Salpetersäure verwandelt ihn in eine rothgelbe Verbindung. Lässt man Brom zu dem unter Schwefelkohlenstoff befindlichen Kohlenwasserstoff tropfen, so tritt heftige Bromwasserstoffentwicklung ein, bei einem bestimmten Bromzusatz erstarrt die ganze Masse zu einem aus schönen weissen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Diese sind der

dreifach substituirte Kohlenwasserstoff; Chromsäure entwickelt aus ihnen kein Brom. — Chlor bildet in der Wärme ein harziges Substitutionsproduct, aus welchem man durch Sublimation lange hellgelbe Nadeln erhält.

Der Analyse zufolge enthält der Kohlenwasserstoff Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniss von 3:2 Atomen.

Diese Thatsachen stimmen mit den wenigen Angaben Laurent's über das Chrysen so gut überein, dass ich diesen Namen für den beschriebenen Kohlenwasserstoff annehme, obwohl Berthelot denselben für eine Verbindung beansprucht, welche er neben Diphenyl beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren erhielt, und die bei 200° schmilzt. Wenn letzterer Angabe nicht ein Irrthum zu Grunde liegt, so können beide Verbindungen nicht als identisch betrachtet werden. Berthelot's Behauptung, dass der von Laurent untersuchte Kohlenwasserstoff anthracen-haltiges Chrysen gewesen sei, klärt diesen Unterschied nicht auf, denn hierdurch hätte der Schmelzpunkt von Laurent's Chrysen herabgedrückt werden müssen. Auch Galletly hat für Chrysen den Schmelzpunkt 244° angegeben; die von ihm analysirte Pikrinsäureverbindung des Chrysens stimmt mit der von mir dargestellten überein.

Laurent gab dem Chrysen die Formel $C_{12}H_8$, welche Galletly wegen der Pikrinsäureverbindung in $C_{18}H_{12}$ umwandelte. Diese Verbindungen reichen aber zur Bestimmung der Moleculargrösse nicht aus, seitdem Limpricht beim Anthracen die Verbindung $C_{14}H_{10} + (C_6H_2[NO_2]_3OH)_2$ erhalten hat, während Fritzsche die gleicher Molecüle Anthracen und Pikrinsäure beobachtete. Berthelot nimmt gleichfalls $C_{18}H_{12}$ als Atomgewicht des Chrysen an; nach ihm entsteht es in der Hitze aus Benzol oder Diphenyl durch Aneinanderlagerung dreier Benzolreste $[(C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4)]$. Es ist mir gelungen, die Formel des Chrysens durch Darstellung des Chrysochinons endgültig festzustellen.

Zur Gewinnung dieser Verbindung übergiesst man feingepulvertes Chrysen mit seinem 15fachen Gewicht Eisessig und setzt allmählig ein dem Kohlenwasserstoff gleiches Gewicht Chromsäure unter kurzem Aufkochen hinzu. Wasser fällt alsdann orangerothe Flocken, die nach Auswaschen mit kochendem Wasser in Eisessig oder Benzol gelöst werden. Beim Verdunsten des Lösungsmittels erscheinen sie in schönen rothen Nadeln, die wiederholt umkrystallisirt werden müssen, um sie völlig chromfrei zu erhalten.

Ihre Zusammensetzung ist $C_{18}H_{10}O_2$. Diese Verbindung gehört ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach der Klasse der Chinone an, weshalb ich sie mit Chrysochinon bezeichne. Sie ist unlöslich in Kali, löslich in kalter concentrirter Schwefelsäure und daraus durch Wasser unverändert fällbar, wird durch Zinkstaub fast quantitativ zu Chrysen reducirt und giebt mit Phosphorsuperchlorid

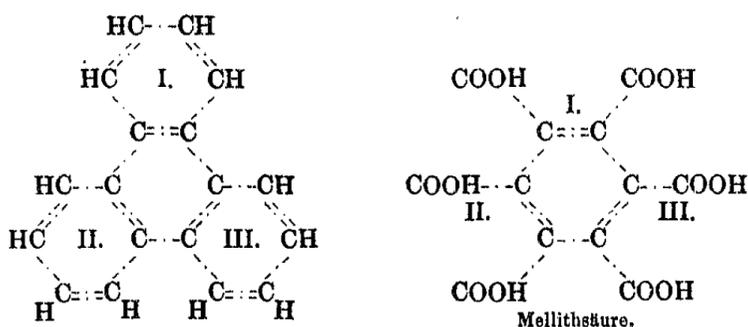
bei 200° eine rothe Chlorverbindung. — Sie ist in Aether unlöslich, löslicher in siedendem Benzol und Alkohol, am leichtesten in Eisessig und in Phosphoroxychlorid. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure bildet sie eine Sulfosäure, aus welcher es jedoch nicht gelang, durch Schmelzen mit Kali dem Alizarin ähnliche Farbstoffe zu erhalten; rauchende Salpetersäure löst sie unter Bildung einer Nitroverbindung. Sie färbt sich beim Erwärmen dunkler roth, schmilzt über 200° und sublimirt nur unter theilweiser Verkohlung.

Zur Auffindung des Chrysens bietet das rothe Chinon ein vorzügliches Mittel. Die geringste Spur des Letzteren giebt mit kalter concentrirter Schwefelsäure befeuchtet eine prachtvoll intensiv blaue Lösung vom Aussehen der Indigoschwefelsäure, die sich bei Zutritt feuchter Luft unter Ausscheidung des Chinons allmählig wieder entfärbt. Ich habe mich überzeugt, dass diese charakteristische Reaction nicht etwa auch dem Chinon des Idrialins zukömmt, wie man es erwarten könnte, weil sich bekanntlich dieser Kohlenwasserstoff in heisser Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. Der aus Idrialit mit Benzol ausziehbare Kohlenstoff, welcher über 285° schmilzt*), giebt mit Chromsäure ein schön rothes Chinon, das sich aber in Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe löst.

Aus der Formel des Chrysochinons und seiner Bildung aus Chrysen ohne Kohlenstoffaustritt ergiebt sich, dass dem Chrysen die Formel $C_{18}H_{12}$ zukömmt, welche ich ausserdem durch die Analyse einer $C_{18}H_{12} + C_6H_2(NO_2)_3OH$ zusammengesetzten Chrysenpikrinsäure bestätigt gefunden habe.

Das Chrysochinon ist nicht das einzige directe Oxydationsproduct des Chrysens. Bei weiterer Behandlung des Chrysochinons mit Chromsäure habe ich eine zweite von der ersten ganz verschiedene Verbindung von chinonartigem Character sowie geringe Mengen einer der Phtalsäure ähnlichen Säure erhalten. Für die theoretische Betrachtung des Kohlenwasserstoffs ist die stufenweise Oxydation von grosser Wichtigkeit. Wenn das Chrysen durch Aneinanderlagerung dreier Benzolringe gebildet wird, so könnte eine weitgehende Oxydation zur Mellithsäure führen, deren natürliches Vorkommen sich dann vielleicht durch eine ähnliche Oxydation erklären liesse.

*) Dieser hohe Schmelzpunkt, die Chinonbildung, die Analyse des Idrialins von Dumas wie die von Laurent und diejenigen des *nitrite d'idrialase* von Laurent, welche sehr gut auf $C_{22}H_{11}(NO_2)_3$ stimmen, machen die Formel $C_{22}H_{14}$ für das Idrialin wahrscheinlich.



Chrysen (aus den drei Benzolringen I, II, III. unter H-Austritt entstanden).

45. C. Scheibler: Ueber das Betaïn und seine Constitution.

(Vorgetragen vom Verf.)

In der Sitzung vom 14. Juni v. J. (diese Berichte II, S. 292) theilte ich mit, dass der von mir im Jahre 1866*) im Saft der Zuckerrüben entdeckten Pflanzenbase, der ich den Namen Betaïn gab, im wasserfreien Zustande die Formel $C_5H_{11}NO_2$ zukommt, und machte darauf aufmerksam, dass sie in vielen Beziehungen mit dem inzwischen von O. Liebreich dargestellten Oxynurin grosse Aehnlichkeit besitze, worüber ich in nächster Zeit weitere Untersuchungen zu geben versprach.

Die Wahrscheinlichkeit einer Identität des Betaïns mit dem Oxynurin fand eine besondere Stütze in der von mir beschriebenen Spaltung des Betaïns beim Schmelzen mit Kalihydrat, wobei unter Aufschäumen reines Trimethylamin in grosser Menge überdestillirte.

Wie ich bereits in einer Notiz in der Zeitschrift des Vereines für die Rüben-Industrie (Januarheft 1870, S. 20) mittheilte, habe ich nun in der That gefunden, dass der Körper, welcher bei der Einwirkung des Trimethylamins auf Monochloressigsäure entsteht, mit dem Betaïn völlig identisch ist, letzteres also auch mit dem Oxynurin, welches in gleicher Weise synthetisch erhalten wurde, dieselbe Constitution besitzen muss.

Die Identität der aus der Monochloressigsäure erhaltenen Base mit dem Betaïn wurde, wofür weiter unten die Belege folgen, durch die Chlorbestimmung des salzsauren Salzes, sowie durch eine vollständige Analyse der Goldverbindung nachgewiesen und sie ergibt sich auch aus der Vergleichung der Krystallform der salzsauren Salze.

Im Anschlusse an meine früheren Mittheilungen gebe ich im Nachstehenden einige weitere Notizen über das Betaïn, sowie die bisher nicht veröffentlichten analytischen Zahlenbelege.

*) Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie Bd. XVI. S. 229; auch Zeitschrift für Chemie. Bd. 9. S. 279.

Was zunächst die von mir (Berichte II, 292) beschriebene Gewinnung des Betains aus Rübensaft oder Melasse anbetrifft, so empfiehlt es sich, diese Flüssigkeiten zunächst mit einer Lösung von basisch essigsaurem Blei in geringem Ueberschusse zu versetzen, um verschiedene Bleisalze und mit diesen vorhandene Farbstoffe etc. zu fällen, welche der Reinigung des später abzuscheidenden Betaïns Schwierigkeiten bereiten würden. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird dann mittelst verdünnter Schwefelsäure vom überschüssigen Blei befreit und aus dem hiervon getrennten sauren Filtrat in der früher angegebenen Weise das Betaïn mit phosphorwolframsaurem Natron gewonnen.

Betaïn. Bei den Analysen der durch Austrocknen bei 100° C., oder durch mehrtägiges Verweilen über Schwefelsäure in der Leere entwässerten freien Base, wurden folgende Zahlen erhalten:

- I. Betaïn aus Rübensaft. 0,6670 Grm. Substanz lieferten 0,5640 Grm. H²O und 1,2506 Grm. CO²;
- II. Desgl. 0,7275 Grm. ergaben beim Verbrennen mit Natronkalk 0,5935 Grm. Pt;
- III. Betaïn aus Melasse. 0,4384 Grm. Substanz lieferten 0,3730 Grm. H²O und 0,8289 Grm. CO²;
- IV. Desgl. 0,6052 Grm. Substanz ergaben 0,5392 Grm. H²O und 1,1320 Grm. CO²;
- V. Desgl. 0,2205 Grm. Substanz gaben 0,1831 Grm. Pt, entsprechend 0,025893 Grm. N;
- VI. Desgl. 0,4430 Grm. Substanz lieferten 0,3671 Grm. Pt oder 0,051913 Grm. N.

Die Formel C₅H₁₁NO₂ verlangt:

	berechnet:	gefunden:					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	51,28	51,14	—	51,56	51,01	—	—
H	9,40	9,39	—	9,45	9,90	—	—
N	11,97	—	11,54	—	—	11,74	11,72

Für das krystallisirte wasserhaltige Betaïn wurden in Betreff des Krystallwassers folgende Zahlen erhalten:

- I. Betaïn aus Rüben. 0,7874 Grm. krystallisirten, zwischen Papier gepressten Betaïns hinterließen beim Trocknen zwischen 110 und 115° C. 0,6670 Grm.; Wasserverlust also 0,1204 Grm.;
- II. Betaïn aus Melasse. 0,5731 Grm. Substanz verloren 0,0848 Grm. Wasser.

Die Formel C₅H₁₁NO₂ + H₂O verlangt:

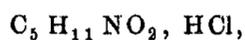
	berechnet:	gefunden:	
		I.	II.
H ² O	13,33	15,3	14,8 pCt.

Die auferordentliche Hygroscopicität der freien Base erklärt, weshalb bei diesen Wasserbestimmungen eine grössere Uebereinstimmung zwischen dem berechneten und gefundenen Krystallwassergehalt nicht wohl erwartet werden konnte.

Chlorwasserstoffsäures Betaïn. Dieses schöne, wasserfreie und völlig luftbeständige Salz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. Salz aus Betaïn des Rübensaftes. 0,3990 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,3094 Grm. H_2O und 0,5793 Grm. CO_2 ;
- II. Desgl. 0,6248 Grm. lieferten mit Natronkalk verbrannt 0,3924 Grm. Pt.;
- III. Salz aus Betaïn der Melasse. 0,4096 Grm. lieferten 0,3080 Grm. H_2O und 0,5878 Grm. CO_2 ;
- IV. Desgl. 0,4400 Grm. Substanz ergaben 0,3290 Grm. H_2O und 0,6324 Grm. CO_2 ;
- V. Desgl. 0,3855 Grm. Substanz gaben mit Natronkalk verbrannt 0,2509 Grm. Pt.;
- VI. Desgl. 0,9434 Grm. Substanz lieferten 0,8777 Grm. AgCl;
- VII. Desgl. 0,2340 Grm. Substanz ergaben 0,2194 Grm. AgCl;
- VIII. Salzsäures Betaïn aus Monochloressigsäure. 0,5215 Grm. Substanz lieferten 0,4892 Grm. AgCl.

Diese Zahlenwerthe führen zu der Formel



welche verlangt:

	berechnet:		gefunden:							
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	39,09	39,59	—	39,14	39,20	—	—	—	—	—
H	7,82	8,61	—	8,35	8,31	—	—	—	—	—
N	9,12	—	8,88	—	—	9,20	—	—	—	—
Cl	23,13	—	—	—	—	—	23,02	23,19	23,21	—

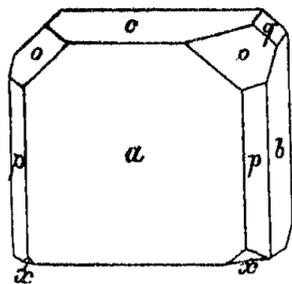
Die Form der Krystalle des salzsauren Betaïns hatte Herr Dr. P. Groth die Güte zu bestimmen und theilte derselbe mir über seine Messungen folgendes mit:

Krystallsystem monoklinisch. Axenverhältniss (der Klinodiag.: Orthodiag.: Verticalaxe):

$$a : b : c = 1,2690 : 1 : 0,8167$$

$$\beta = 83^\circ 13',1.$$

Die farblosen Krystalle sind bis 10^{mm} lang und breit, dick, tafelförmig nach $a = \infty P \infty$; sie zeigen das Prisma p, die Abstumpfung der stumpfen Kanten desselben b, die schiefe Basis c, die vordere Hemi-



pyramide o, seltener das Klinodoma q und die abgeleitete hintere Hemipyramide x. Die nebenstehende Figur ist ein Krystall mit allen diesen Flächen in der gewöhnlichen Ausbildung, zuweilen sind die Flächen a, c und eine von o unregelmässig vorherrschend. Ausser den Flächen q und x sind alle anderen mit dem Reflexions-Goniometer recht genau zu messen.

Die Zeichen der vorkommenden Flächen (nach Naumann) sind:
 $a = \infty P \infty$, $b = \infty P \infty$, $c = oP$, $p = \infty P$, $o = -P$, $x = +2P2$, $q = P \infty$.

Die Resultate der Messungen der Kantenwinkel sind die folgenden:

	berechnet:	beobachtet:
$p:p$ (an a) =		*76° 52,6
$p:a$	128° 26,3	128 23,0
$p:b$	141 33,7	141 32,0
$p:c$		*94 12,6
$a:c$	96 46,9	96 44
$o:o$ (vorn)	114 6,8	
$o:a$	120 43,0	120 37,5
$o:b$	122 56,6	122 54,8
$o:c$		*136 10,8
$o:p$	138 1,8	138 1,5
$q:q$ (über c)	101 55,0	
$q:b$	129 2,5	129 5 ungef.
$q:c$	140 57,5	141 8 -
$q:o$	154 32,7	154 45 -
$x:a$	132 21,6	133° ungef.
$x:o$	106 55,4	106 -

Spaltbarkeit ziemlich deutlich nach dem Klinopinakoid $\infty P \infty$, undeutlich nach q und c.

Die Krystalle des aus der Monochloressigsäure synthetisch dargestellten chlorwasserstoffsäuren Betaïns sind mit den obigen vollkommen identisch.

Betaïnchlorid-Goldchlorid. Die von mir in schönen wasserfreien Krystallen dargestellte Chlorgoldverbindung des Betaïns, welche ich in meiner früheren Mittheilung (a. a. O. S. 293) beschrieb, und der ich die Formel $C_5 H_{11} N O_2, HCl, AuCl_3$, gab, hat bei den Analysen folgende Zahlen gegeben:

- I. Goldsalz aus Betaïn der Melasse. 0,2890 Grm. gaben 0,0760 Grm. H_2O und 0,1399 Grm. CO_2 ;
- II. Desgl. 0,5094 Grm. gaben 0,1234 Grm. H_2O und 0,2427 Grm. CO_2 ;

- III. Desgl. 0,4083 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,1767 Grm. Au.
 IV. Desgl. 0,5958 Grm. mit Magnesiummetall zerlegt*), lieferten 0,7444 Grm. AgCl und 0,2564 Grm. Au.
 V. Desgl. 0,9916 Grm. gaben mit Natronkalk verbrannt 0,2153 Grm. Pt.
 VI. Goldsalz aus dem Betaïn der Monochloressigsäure. 0,2908 Grm. gaben 0,0738 Grm. H₂O und 0,1398 Grm. CO₂.
 VII. Desgl. 0,4033 Gramm lieferten mit Magnesium zerlegt 0,5053 Grm. AgCl und 0,1727 Grm. Au.

Die Formel C₅H₁₁NO₂, HCl, AuCl₃ verlangt:

	berechnet:	gefunden:						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	13,15	13,20	13,00	—	—	—	13,11	—
H	2,63	2,92	2,69	—	—	—	2,82	—
N	3,07	—	—	—	—	3,07	—	—
Cl	31,14	—	—	—	30,91	—	—	31,00
Au	42,98	—	—	43,27	43,03	—	—	42,82

Von Salzen des Betaïns habe ich ausser den früher besprochenen und den vorstehend aufgeführten noch einige andere dargestellt, welche für Rübenzuckerfabrikanten ein Interesse haben dürften, nämlich diejenigen solcher Säuren, welche sich im Rübensafte finden. Für jetzt will ich nur kurz erwähnen, dass das dreibasisch phosphorsaure, sowie das neutrale und saure oxalsaure Salz in wohl charakterisirten schönen Krystallen erhalten wurde, während die Salze der Citronensäure, Aepfelsäure und Weinsäure zu syrupartigen oder hygroskopischen Massen eintrockneten. Näheres über die ersteren Salze, sowie die Bestimmungen und Messungen der Krystalle derselben, welche Herr Dr. P. Groth ebenfalls die Güte hatte, auszuführen, werde ich in einem der nächsten Hefte dieser Berichte veröffentlichen.

Die Thatsache, dass die Zuckerrüben einen Körper enthalten, der in nahen Beziehungen steht zu einem aus der Gehirnschubstanz der Thiere sich ableitenden Körper, dem Neurin, scheint mir in pflanzenphysiologischer Hinsicht der höchsten Beachtung werth und liefert eine Begründung zu einer Mittheilung, die ich am 7. Mai vorigen Jahres auf der General-Versammlung des Vereines der Rübenzuckerfabrikanten zu Breslau (Zeitschrift dieses Vereines Bd. XIX., S. 425) machte, woselbst ich gelegentlich der Besprechung des Betaïns sagte:

„Sowie es in dem Nervensystem der Thiere einen eigenthümlichen und äusserst complicirten Körper giebt, das Protagon, welcher beim Eingriff gewisser chemischer Reagentien

*) Nach der von mir (diese Berichte II. S. 295) beschriebenen Methode.

leicht in eine Base, Phosphorsäure, organische Säuren und Zucker zerfällt, so ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass auch in der Rübe ein derartig complicirter, leicht zerfallender Körper vorkommt, dessen eines Zersetzungsprodukt die von mir aufgefunden Base ist, und als dessen anderes Zersetzungsprodukt sich Säuren vorfinden, wozu wahrscheinlich Oxalsäure zählt.“

Das längst bekannte, oft besprochene, aber immer noch unerklärte Auftreten von Oxalsäure während der Verarbeitung der Rüben, insbesondere der unreifen in den Fabriken, dürfte hiermit im Zusammenhange stehen und ich zweifle nicht, dass es auch gelingen wird, in vielen anderen Pflanzensäften dem Betaïn gleiche oder ähnliche Körper nachzuweisen, wobei das von mir empfohlene Fällungsmittel, die Phosphorwolframsäure, voraussichtlich treffliche Dienste leisten wird.

Was das Vorkommen des Betaïns in den Rübensäften anbetrifft, so will ich für jetzt nur kurz hervorheben, dass eine während des letzten Sommers von mir durchgeführte Arbeit das bemerkenswerthe Resultat ergeben hat, dass die Rüben in den ersten Stadien ihrer Vegetation reicher an Betaïn sind, als reife, und dass die Menge des Betaïns beständig abnimmt, in dem Maasse der Zuckergehalt bei zunehmender Reife steigt. Junge, am ersten Juli geerntete Rübchen ergaben einen Saft, der etwa $\frac{1}{4}$ pCt. Betaïn enthielt, während reife Rüben desselben Feldes (Zuckerfabrik Bahrendorf bei Magdeburg) am 1. October einen Saft mit nur noch $\frac{1}{10}$ pCt. Betaïn lieferten. In Uebereinstimmung hiermit zeigten die Füllmassen und Melassen verschiedener Fabriken, die wegen ihrer klimatischen Lage mehr oder weniger reife Rüben zur Verarbeitung bringen, einen sehr wechselnden Gehalt an Betaïn, wie sich aus einer Arbeit, die ich in Verbindung mit einem meiner Schüler, Herrn Coqui, gegenwärtig durchführe, ergibt.

Die Thatsache, dass das Betaïn wegen seiner Hygroscopicität und grossen Löslichkeit sich in den Mutterlaugen vom Rübenzucker, d. i. in den Melassen anhäuft und in diesen oft bis zu 3 Procenten und darüber zu finden ist, so wie der Umstand, dass die Rübenmelassen in vielen Fabriken statt auf Spiritus verarbeitet zu werden, zur Verfütterung an Thiere gelangen, liess es wünschenswerth erscheinen, festzustellen, ob das Betaïn giftige Eigenschaften besitze. Herr Dr. O. Schultzen, der meinem Wunsche entsprechend die grosse Freundlichkeit hatte, in dieser Beziehung einige Versuche anzustellen, theilte mir über dieselben Folgendes mit:

„Mehrere Versuche, welche ich mit dem Betaïn anstellte, haben übereinstimmend ergeben, dass dasselbe in keiner Weise giftig wirkt, ja keinerlei wahrnehmbare Einwirkung auf das Befinden eines Thieres hat, selbst wenn es in grossen Dosen,

z. B. 1 Gramm auf einmal direkt ins Blut (eines Kaninchen) gebracht wird.“

Ueber die Produkte der Einwirkung einer sehr concentrirten Kalilösung auf das Betain, worüber ich schon in meiner früheren Mittheilung (II. S. 294) eine Notiz gab, hoffe ich bald Ausführlicheres geben zu können.

46. O. Liebreich: Ueber die Identität des Oxynurin mit dem Betain.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Es musste im Interesse physiologisch chemischer Kenntnisse liegen, ob die aus der Zuckerrübe dargestellte Base, das Betain, mit der durch Oxydation des Trimethyloxäthylammonium gewonnenen Base identisch sei. Da Hr. Scheibler zugleich einen Vortrag über das Betain angemeldet hat, und mir persönlich die Untersuchung über diesen Nachweis gestattet hat, so gebe ich die Daten, welche mich zur Ueberzeugung der Identität beider Körper führen mussten.

Die Darstellung des Betain geschah in einer von der Scheiblerschen Methode abweichenden Weise, da das Betain in der Zuckerrübe nicht frei oder als Salz, sondern in festerer Verbindung, ähnlich wie es beim Neurin der Fall ist, vorzukommen scheint. Versetzt man nämlich die mit Salzsäure angesäuerte Melasse direkt mit Goldchlorid, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, den man in guten Krystallen umkrystallisirt erhalten kann; beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff erhält man eine absolut klare Lösung, die jedoch beim Eindampfen einen fortwährend sich zersetzenden Syrup giebt. Erst nachdem man wiederholentlich mit neuen Portionen Salzsäure abgedampft hat, krystallisirt das salzsaure Betain heraus, auch bei der direkten Behandlung der alkalisch gemachten Melasse mit Alkohol gelingt es nur ganz geringe Mengen einer Base zu extrahiren.

Ich ging deshalb zu einer andern Methode über, die, falls das Betain mit dem Oxynurin identisch sein sollte, zum Ziele führen musste. Ich kochte die Melasse, mit Wasser verdünnt, 12 Stunden mit Barythydrat, filtrirte nach dem Entfernen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure, und erhielt beim Abdampfen eine der Melasse ähnliche Masse. Diese wurde mit Alkohol extrahirt und zu dem eingeeengten alkoholischen Extract direkt eine alkoholische Lösung von Chlorzink hinzugesetzt. Der reichlich entstehende Niederschlag wurde abfiltrirt, durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und in wässriger Lösung mit Barytwasser gefällt. Die vom niedergeschlagenen Zinkoxyd abfiltrirte Flüssigkeit enthielt entsprechend Chlorbaryum; das Baryum wurde genau mit Schwefelsäure ausgefällt. Beim Abdunsten des Filtrates krystallisirt dann das salzsaure Salz des Betain's heraus.

Die durch Umkrystallisiren gereinigten Krystalle hatte Hr. Prof.

Rammelsberg die Güte zu messen, und lasse ich hier die mir am 16. Februar h. zugegangene Mittheilung folgen.

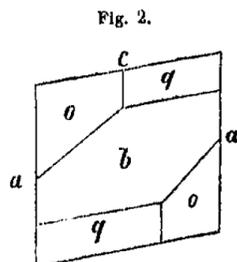
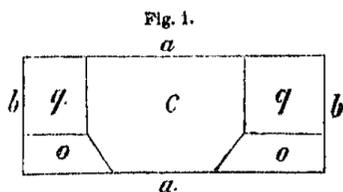


Fig. I. Farblose durchsichtige nach a tafelartige Krystall-Combinationen (bezeichnet als salzsaures Salz aus Melasse).

Fig. II. Nach a und c prismatische Combinationen, theils farblos, theils gelblich.

Gemessen.

$\alpha : c = 95^\circ 40'$	$o : a$ 136 25
$q : q$ an b . 103 10	$o : b$ 122 35
$q : c$ 128 34	$o : c$ 120 30
$q : b$ 141 28	$o : q$ 137 53
$q : a$ 93 40	

Beifolgend Zeichnung und Messungen der Krystalle. Aus letzteren folgt die Identität mit den früheren.

Berlin, den 16. Februar 1870.

Rammelsberg.

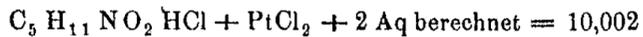
Die Krystalle für das freie Betain konnten nicht gemessen werden, da dieselben ungemein hygroskopisch sind. Eine Lösung derselben reagirt nicht alkalisch.

Die Krystallwasser-Bestimmungen ergaben für die 3 Salze folgendes Resultat.

Platinsalz bei 100° getrocknet.

Angewandte Substanz:	Verlust
Salzs. Oxyneurin-Platin- chlorid aus Eiern	{ a. federförmige Krystalle 0,9785—0,0925 b. Gr. Krystalle aus Wasser 0,958—0,095
Salzs. Betain-Platin- chlorid	{ a. federförmige Krystalle 0,747—0,0855 b. Gr. Krystalle aus Wasser 0,6630—0,665

es würde demnach die Formel der Platinsalze sein



während die gefundenen Werthe ergeben 9,45, 9,9, 10,1 u. 10,1.

Die salzsauren Salze bei 100° getrocknet ergeben

1) für 0,451 Substanz aus Eiern	1,44 pCt.
2) - 0,8375 - - Betain	0,06 -
3) - 0,1725 - - d. Synthese	0,68 -

Ich glaube aus diesen Zahlen schliessen zu können, dass das salzsaure

Salz wasserfrei ist, die erste Bestimmung enthält zwar 1,44 pCt. aq., es ist jedoch dabei zu berücksichtigen, dass das salzsaure Salz etwas hygroskopisch ist, entgegen den Platinsalzen, die an der Luft verwittern. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Platinsalze; aus concentrirter Lösung mit Platinchlorid und Alkohol absolut gefällt, erhält man nadelförmige verfilzte Krystalle, die beim Trocknen eine ungemein leichte, verfilzte Masse darstellen. Aus Wasser krystallisiren grosse später an der Luft leicht zu einem gelben Pulver verwitternde Krystalle.

Es ergibt sich daher, dass die von C. Scheibler als Betain bezeichnete Base mit dem bereits früher von mir dargestellten Oxyneurin*) identisch ist, und ebenfalls mit der synthetischen dargestellten Base, welche ich durch Einwirkung von Trimethylamin auf Monochloressigsäure erhalten hatte.**)

Das Vorkommen dieser Base als Zersetzungsprodukt hat für die medicinische Chemie ein ganz besonderes Interesse, und habe ich bereits vielfache Versuche angestellt, im thierischen Organismus dieselbe aufzusuchen.

Mit dem Nachweise der Identität des Oxyneurin und dem Betain ist, da schon früher in den Rüben phosphorhaltige Körper nachgewiesen sind, eine früher von mir aufgestellte Vermuthung in Erfüllung gegangen.

„Es wird jedoch wahrscheinlich gelingen, da wo sich Protogon in andern zelligen Gebilden findet, den Nachweis jener Oxydation zu führen.“ (Monatsberichte der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin, p. 463. 3. Juni 1869.)

47. H. Wichelhaus: Ueber Chlorphosphorstickstoff.

(Vorgetragen vom Verf.)

Auf die Untersuchung der Chlorphosphorstickstoffs ist bereits viel Mühe verwandt worden, ohne dass dessen Natur vollkommen klar geworden wäre. Die zahlreichen analytischen Daten von Liebig und Wöhler, sowie von Gladstone weichen so sehr von einander ab, dass Laurent keinen Anstand genommen hat, eine ganz andere Formel anzunehmen, als die von den genannten Forschern abgeleitete war und da mich vor einiger Zeit die Untersuchung eines in analoger Weise entstehenden Körpers dazu führte, denselben als ein Phosphamid zu erkennen,***) so hielt ich es für wahrscheinlich, dass auch der Chlorphosphorstickstoff Wasserstoff enthalte und ein Chlorphosphamid sei.

Die inzwischen ausgeführte Untersuchung hat aber gezeigt, dass derselbe frei von Wasserstoff ist und dass die von Laurent vorge-

*) Diese Berichte. Jahrg. II. S. 12.

***) Diese Berichte. Jahrg. II. S. 167.

***) Benzolsulfurylbichlorphosphamid, diese Berichte II, 502.

schlagene Formel PNCl_2 seine procentische Zusammensetzung richtig ausdrückt:

	berechnet:	gefunden:*)					
		1	2	3	4	5	6
P	26,7 pCt.	26,64	26,4	26,99	—	—	—
N	12,1 -	—	—	—	12,7	—	—
Cl_2	61,2 -	—	—	—	—	61,5	61,27

Dies bestätigt die schon besser übereinstimmenden Zahlen, welche Gladstone bei seiner letzten Untersuchung des Chlorphosphorstickstoffs in Gemeinschaft mit Holmes fand**) und einige Dampfdichte-Bestimmungen führten ebenfalls auf die von den letzteren Chemikern aus ihren Daten abgeleitete verdreifachte Formel $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$.

Ueber deren Ausführung sei noch Folgendes bemerkt. Der Chlorphosphorstickstoff schmilzt, wie schon früher angegehen (Gladstone) bei 114° und siedet bei $250-260^\circ$ (frühere Angabe 240°); im Vacuum destillirt derselbe bereits bei ungefähr 160° und es lag daher der Gedanke nahe, die Bestimmung seiner Molecular-Grösse nach Hofmann in der Barometer-Leere zu versuchen. Die Temperatur des Anilindampfes (186°) reicht aber, wie sich bald zeigte, doch nicht aus und leider steht bisher kein Dampf von höherer und zugleich gleichmässiger Temperatur zu Gebote.

Es musste daher auf die älteren Methoden zurückgegangen und nach Dumas in einem Bade unter Atmosphärendruck gearbeitet werden. Als solches Bad — das doch immerhin eine Temperatur von nahezu 300° erhalten musste — hat sich mir eine Legirung von gleichen Theilen Zinn und Blei sehr bewährt. Dieselbe schmilzt bei $180-190^\circ$, gestattet das Eintauchen von Glas-Ballon, Thermometer u.s.w. ohne alle Gefahr und oxydirt sich auch beim weiteren Erhitzen nur äusserst wenig.

Die so ausgeführten Bestimmungen, bei denen für Ballons von etwa 60 C.C. Inhalt 8—9 Grm. angewandt wurden und keine Luft zurückblieb, ergaben als Gewicht des Chlorphosphorstickstoffs in Dampf-Form auf Luft bezogen:

12,7 und 12,6

Die Formel $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ verlangt: 12,05. Bei der hohen Temperatur, die zur Bestimmung nothwendig war ($270-290^\circ$) scheint eine geringe Menge der Substanz sich noch mehr zu condensiren und

*) Der Schwierigkeiten bei diesen Analysen, welche die Abweichungen der früheren Daten erklären können, sind wesentlich zwei. Bei unvollständiger Oxydation findet man zu wenig Chlor, indem ein Theil desselben in durch Silber nicht fällbarer Form erhalten bleibt und der Magnesia-Niederschlag ist nicht rein, wiegt daher zu viel; man muss denselben nach dem Auswaschen nochmals in Ammoniak lösen und wieder fällen, um richtige Zahlen zu erhalten.

**) Jahresbericht für 1864, S. 148.

harzartige Körper zu bilden. Wenigstens fand sich immer die Peripherie der geschmolzenen Substanz durch einen leichten, eben sichtbaren Ring bezeichnet, der bei der Ueberführung in Dampf geblieben war und gummiartige Consistenz hatte. Dies erklärt, dass die gefundenen Zahlen etwas zu hoch sind.

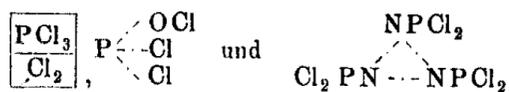
Die grosse Menge der Substanz aber fand sich nach dem Abkühlen unverändert krystallinisch und wieder benutzbar vor, so dass über die Richtigkeit der Schlussfolgerung auf die Moleculargrösse kein Zweifel sein kann.

Aus der Formel $P_3N_3Cl_6$ lässt sich nun auch die Constitution des Chlorphosphorstickstoffs leicht ableiten und zwar führt die Erklärung seiner Bildung aus Phosphorsuperchlorid und Ammoniak resp. Salmiak naturgemäss über das einfachste Chlorphosphamid PCl_2NH_2 hin.

Ich habe an vielen Beispielen dargethan, dass die Reactionen des Phosphorsuperchlorids in zwei Phasen verlaufen und auf die Wirkung von dessen beiden Bestandtheilen, Phosphorchlorid und Chlor beruhen. Wenn nun zunächst Phosphorchlorid auf Ammoniak oder Salmiak wirkt, so entsteht im einfachsten Falle das Bichlorphosphamid: H_2N-PCl_2 neben Salzsäure. Auf dieses Amid wirkt dann Chlor, in dem nochmals Salzsäure (2 Mol.) gebildet wird und die bei dieser Reaction bleibenden zweiwerthigen Reste ($N-PCl_2$) treten je drei zu dem Molecül des Chlorphosphorstickstoffs zusammen.

Es sei mir gestattet, dies Resultat mit dem einer früheren Untersuchung über Phosphorverbindungen unter einem allgemeinen Gesichtspunkte zusammenstellen.

Man findet wohl schwer drei Verbindungen eines Elements, die nach ihrer empirischen Zusammensetzung so ähnlich, ihren gegenseitigen Beziehungen nach so verwandt und so geeignet zur Ableitung einer neuen Valenz des betreffenden Atoms erscheinen, wie Phosphorsuperchlorid (PCl_5), Phosphoroxychlorid ($POCl_3$) und Phosphorstickstoffchlorid ($PNCl_2$). Sobald man aber die Moleculargrösse in Betracht zieht, rücken diese Körper weit auseinander; in den Constitutionsformeln:



lässt sich keine Aehnlichkeit mehr erkennen, erscheint dagegen die Valenz der Atome in allen Dreien gleich derjenigen, die sich aus andern Verbindungen ergibt.

Die Ableitung eigener Valenzgrössen aus Verbindungen, deren Moleculargrösse nicht ermittelt ist, hat daher etwas sehr Bedenkliches an sich.

Zur Characteristik des Chlorphosphorstickstoffs diene noch Folgendes: Zur Darstellung ist das Erhitzen von Phosphorsuperchlorid

und Salmiak anzurathen. Die Ausbeute ist sehr gering. Vollkommen rein und schön krystallisirt wird die Substanz nur durch Sublimiren erhalten.

Hr. Dr. P. Groth giebt über die Form derselben Folgendes an:

Krystallsystem rhombisch.

Axenverhältniss (der Brachydiag. : Makrod. : Verticalaxe):

$$a : b : c = 0.4417 : 1 : 1.8165$$

Dünne sechsseitige Tafeln, nach der Basis $c = \infty P$ begrenzt von dem Prisma $p = \infty P$ und der Abstumpfung der scharfen Kanten desselben $b = \infty P \infty$. Selten tritt dazu das Doma $q = P \infty$, als Abstumpfung der Kante $c : b$. Die Messungen ergaben:

	berechnet:	beobachtet:
$p : p$ an $a =$	$132^{\circ} 20'$	$132^{\circ} 23'$
$p : b$		*113 50
$b : c$	90 0	90 1
$q : b$		*151 10
$q : c$	118 50	118 59

(Die mit * bezeichneten Messungen sind zur Berechnung benutzt worden.)

Beim Auflösen, selbst in wasserfreiem Aether, untergeht der Chlorphosphorstickstoff, wie schon früher beobachtet ist, Veränderung. Die durch Einwirkung von Wasser und Alkohol entstehenden Producte müssen sehr mannigfacher Natur sein, da 6 Chlor-Atome nacheinander ersetzt werden können und diese Ersetzung bei Weitem nicht so leicht von Statten geht, wie in den einfachen Chloriden des Phosphors: es erscheint daher sehr zweifelhaft, ob die von Gladstone beschriebenen Abkömmlinge, Bistickstoffphosphorsäure und Stickstoffphosphorsäure, deren Zusammensetzung meist nur vermuthet worden ist, chemische Individuen sind. Durch nascirenden Wasserstoff spaltet sich der Chlorphosphorstickstoff, indem Phosphorwasserstoff entweicht.

48. H. Wichelhaus: Ueber eine veränderte Form des Hofmann'schen Dampfdichte-Apparats.

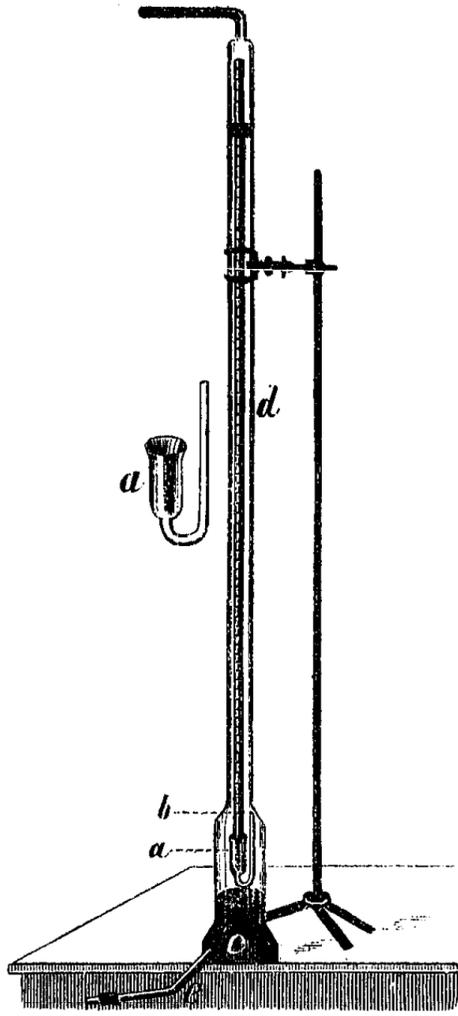
(Vorgetragen vom Verf.)

Die Bestimmung der Dampfdichte von Substanzen, die unter Atmosphärendruck bis 200° sieden, ist wesentlich erleichtert worden durch Benutzung des Vacuums zu diesen Zwecken, dadurch, dass man, wie Hr. Hofmann sein Verfahren*) bezeichnet, in der Barometer-Leere arbeitet.

Da es aber verschiedene Formen von Barometer-Röhren giebt, so kann man den Apparat in mancherlei Weise abändern und ich

*) Diese Berichte I, 198.

bediene mich desselben mit Vorliebe in beistehend verzeichneter Form.



Dampfvolumen nicht zu gross sei, und das Ganze ruht auf einem grossen Kork c, aus dem das Leitungsrohr e noch oberhalb der Tischfläche austritt.

Der Druck des Dampfes in dem äusseren Rohr ist, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, gleich demjenigen der Atmosphäre und der Fehler des Meniscus bei enger Oeffnung des Schliffstückes verschwindend.

a ist ein Schliffstück, das an das Barometer-Rohr passt und in der Quecksilberwanne aufgeschoben wird, nachdem die Substanz eingeführt ist. Dasselbe bleibt, mit Quecksilber gefüllt, an dem langen Rohr hängen, macht also mit demselben zusammen ein Heberrohr aus und gestattet, dasselbe ganz in die Dampföhle einzuführen und ohne Wanne weiter zu arbeiten.

Die Rücksicht auf verschiedenen erwärmte Quecksilbersäulen fällt dadurch fort.

Das durch die Erwärmung verdrängte Quecksilber fliesst aus der engen Oeffnung des Schliffstückes ab und geht mit den Dämpfen durch das Rohr e in den Kühler und in die Vorlage.

Die Linie b bezeichnet den constanten Punkt auf der in Cubikcentimeter und Millimeter getheilten Röhre, der ein und für allemal zur Ablesung der zurückbleibenden Quecksilbersäule benutzt wird.

Das äussere Rohr d hat die Form eines Lampencylinders, damit das zu erzeugende

49 C. Rammelsberg: Ueber den dermaligen Stand unserer mineralogisch-chemischen Kenntnisse von den Meteoriten.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

In den Schriften aller Völker des Alterthums sind Nachrichten von aus der Luft herabgefallenen Steinmassen enthalten. Auch im Mittelalter und in den späteren Jahrhunderten ist die Erscheinung häufig beobachtet worden und der Volksglaube war allgemein, dass Steine vom Himmel fallen. Im Jahrhundert der Aufklärung traten aber die Gelehrten, die Physiker insbesondere, diesem Glauben gegenüber, erklärten es für lächerlich, dass jemand im Ernst an das Herabfallen von Steinen aus der Luft denken könne, und verwarfen in ihrem doctrinairen Dünkel alle Zeugnisse des gemeinen Mannes, der freilich allein Augenzeuge solcher Erscheinungen zu sein pflegt. Die Pariser Akademie, das Orakel der europäischen Gelehrten, gab den Ton an, und als der zu Lucé im Dpt. de la Sarthe am 13. September 1768 gefallene Stein von einer Commission aus Cadet, Fougereux und dem damals 25jährigen Lavoisier bestehend, chemisch untersucht wurde, war das Resultat, es sei eine Art Kies, in welchen der Blitz geschlagen habe, und als der Professor Baudin in Pau ein sehr genaues Protokoll über die Erscheinungen beim Fall der Steine von Barbotan und Juillac am 24. Juli 1790 (Dpt. des Landes) veröffentlichte, verspottete man die Aussagen von 300 Personen, weil es physisch unmöglich sei, dass es Steine regnen könne.

Auch hier ist ein Deutscher der Bahnbrecher der Wahrheit geworden. Chladni, Professor in Wittenberg, an welchen die Klangfiguren und die Akustik stets erinnern werden, schrieb 1794 ein Buch, zu welchem er veranlasst wurde durch eine von dem berühmten Berliner Naturforscher Peter Simon Pallas in Sibirien gefundene grosse Eisenmasse, von der Medwedew 1749 zuerst erzählt hatte und die Pallas nun 1771 nach Krasnojarsk und später nach Petersburg bringen liess. Diese berühmte Pallasmasse, ursprünglich vielleicht 700 Kilo schwer, aus Meteoreisen und eingewachsenem Olivin bestehend, gab Chladni Anlass, den meteorischen Ursprung solcher Massen zu behaupten, überhaupt aber das Herabfallen von Meteoriten als eine Thatsache zu betrachten. Seine gelehrten Zeitgenossen lachten ihn einfach aus, und es dauerte noch zehn Jahre, bis sie sich bekehren mussten. Als nämlich am 26. April 1803 im Dep. de l'Orne, in der Gegend von Aigle 2—3000 Steine wie ein Hagelschauer niederfielen, und die Berichte von allen Seiten eingingen, sandte die Akademie Biot, ihr jüngstes Mitglied, auf den Schauplatz des Falls, und Biot's Bericht war es vornehmlich, welcher die Akademie überzeugte, so dass Chladni's Werk gerechtfertigt erschien.

Seit jener Zeit ist denn nun freilich eifrig gesammelt, beobachtet und untersucht worden, und unsere grösseren Sammlungen bewahren

die Fälle der Neuzeit in grosser Vollständigkeit auf, denn die älteren sind verloren, und der älteste Stein, den sie enthalten, ist der von Ensisheim (1492), von dem noch ein Stück in der dortigen Kirche hängt.

Wir haben es hier nicht mit der Frage nach dem Ursprunge der Meteoriten und mit den Erscheinungen ihrer Bewegung durch den Weltraum und die Atmosphäre zu thun; es herrscht jetzt allgemein die Annahme, Sternschnuppen und Feuerkugeln seien kosmische im Sonnensystem kreisende Massen, die theilweise in die Anziehungssphäre der Erde gelangen, wo sie bei ihrem Durchgange durch die Luft die Licht-, Wärme- und Schallphänomene hervorrufen, die ihrem Fall vorangehen.

Die Meteoriten gewähren allein uns die Möglichkeit, mit Körpern, die der Erde fremd sind, Versuche anzustellen, und es entspricht ganz der Theorie von La Place, dass sie im Ganzen dieselben Elemente und dieselben Mineralverbindungen enthalten, wie die irdischen Gesteine.

Mineralogische Untersuchung und chemische Analyse lehren, dass sie theils einzelne Mineralien, theils Mineralgemenge sind, aber die älteren Analysen haben begreiflich heut fast keinen Werth. Gustav Rose begründete die Kenntniss ihrer Mineralien, Berzelius aber lehrte zuerst ein Verfahren ihrer chemischen Untersuchung.

Bekanntlich unterscheidet man im Allgemeinen Eisenmeteorite und Steinmeteorite, aber jene enthalten oft Silikate in ihrer Masse, und letztere umgekehrt Meteoreisen.

Das reine Meteoreisen, dessen constanter Nickelgehalt, gleich wie die in ihm enthaltene schwer lösliche Verbindung von Phosphor mit Eisen und Nickel (Schreibersit) es auszeichnen, verleiht den Meteoriten ein fremdartiges Gepräge. In dem uns zugänglichen oberen Theile des Erdkörpers kann metallisches Eisen nicht vorkommen, seine Erhaltung setzt voraus, dass Sauerstoff, Wasser und Kohlensäure keine gemeinsame Wirkung ausüben. Das Niederfallen von Meteoreisen ist seltner beobachtet (Hraschina bei Agram 1751, Braunau 1847), aber die in manchen Gegenden auf der Oberfläche liegenden zahlreichen und zum Theil colossalen Eisenmassen, die in jeder Hinsicht mit jenen so wie mit dem fein zertheilten Eisen der Meteorsteine übereinstimmen, beweisen ihr Herabfallen in früheren Zeiten.

Die Structur des Meteoreisens war der Gegenstand einer langen Reihe von Beobachtungen Reichenbach's, der darin verschiedene Arten unterschied, ohne dass es bis jetzt gelungen wäre, ihre Verschiedenheit durch chemische Kennzeichen zu erweisen. Weit befriedigender sind die Untersuchungen G. Rose's, welcher gezeigt hat, dass eine solche Eisenmasse entweder gleichsam ein einzelnes Krystallindividuum mit durchgehender Spaltbarkeit oder Aggregate parallel verwachsener Individuen mit schaliger Absonderung, oder Aggregate

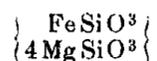
grobkörniger Individuen ohne solche darstellt. Diese Strukturverschiedenheiten bedingen ein verschiedenes Verhalten beim Aetzen polirter Flächen.

Die zahlreichen Analysen geben 4 bis 20 pCt. Nickel (Co), sehr viele 10 pCt. desselben = $\text{NiFe}^9 - \text{NiFe}^{10}$.

Theils fein zertheilt, theils in grösseren, oft cylindrischen Massen enthält es Schwefeleisen, von dem ich gezeigt habe, dass es das Sulfuret, FeS , und nicht Magnetkies ist. Haidinger hat es Troilit genannt.

Die Pallasmasse ist der Typus einer sehr interessanten Reihe, wobei die Masse des Meteoreisens voller Höhlungen ist, die mit krystallisirten Silikaten ausgefüllt sind. G. Rose hat in einer wichtigen Arbeit*) diese Art als Pallasite bezeichnet. In der Pallasmasse selbst, deren genaue Kenntniss wir dem Genannten verdanken, der schon vor langer Zeit die Krystalle mass, ist das Silikat Olivin = $(\text{Mg, Fe})^2\text{SiO}^4$. Stromeyer und Berzelius haben es analysirt. Die Pallasite von Atacama und von Brahin**) sind ihm gleich.

Im sächsischen Erzgebirge, in der Gegend von Johann-Georgenstadt (Steinbach, Breitenbach, Rittersgrün) sind zu verschiedenen Zeiten ähnliche Massen gefunden worden, deren Silikat gleichfalls Olivin zu sein schien. Eine dieser Massen, die von Breitenbach, ist neuerlich von Maskelyne und V. v. Lang genauer untersucht worden, und der Ersterer hat gezeigt, dass das eingewachsene Silikat die Verbindung



ist; und dasselbe Silikat findet sich auch in der Masse von Steinbach, wie aus einer alten, nicht ganz richtigen Analyse Stromeyers folgt. V. v. Lang hat sich aber durch die Untersuchung der Krystalle dieses augitischen Minerals die grössten Verdienste erworben; es ist Broncit, ein Glied der Augitgruppe, zweigliedrig, jedoch vollkommen isomorph mit dem zwei- und eingliedrigen Augit, dabei frischer und reiner als die terrestrischen Broncite, welche bis jetzt bekannt sind.***)

Man kann diese Meteoriten als Broncit-Pallasite von den Olivin-Pallasiten unterscheiden.

Ohne Zweifel giebt es aber auch Meteormassen derselben Art, bei welchen beide Mineralien, Olivin und Broncit, vorhanden sind. Es fehlt indess zur Zeit noch an brauchbaren Analysen der Silikate aus diesen Meteoriten, bei welchen die Masse des Meteoreisens zurücktritt.

*) Beschreibung und Eintheilung der Meteoriten. A. d. Abh. d. Berlin. Akad. v. 1863.

**) Der Olivin desselben ist von mir untersucht.

***) Broncit und Olivin haben in den Winkeln vielfache und grosse Aehnlichkeit; es ist daher sehr begreiflich, dass vorläufige Messungen das Mineral konnten für Olivin halten lassen. Die Analyse musste den Irrthum aufdecken.

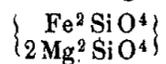
die Silikate vorherrschen. Die Hauptrepräsentanten sind die von der Sierra de Chaco (Atacama) und von Hainholz bei Paderborn. G. Rose hat sie Mesosiderite genannt.

Tritt die Menge des Meteoreisens noch mehr zurück, so haben wir die grosse Mehrzahl der gewöhnlichen Meteorite, in deren Silikatmasse jedoch bisher bloss die Gegenwart des Olivins constatirt ist. Wegen ihrer kugeligen Struktur sind sie Chondrite genannt worden. Wir besitzen zahlreiche Analysen von ihnen; wir wissen, dass die Masse, nach Entfernung des Meteoreisens, mit Säuren gelatinirt, und die Versuche zeigen mehr oder weniger evident, dass der zersetzte Theil wesentlich Olivin sein muss, bald ärmer, bald reicher an Eisen. Derjenige Theil aber, welcher von Säuren nicht zersetzt wird, ist für jetzt noch problematischer Natur.

Er besteht aus Kieselsäure (64 — 48 pCt.) und wechselnden Mengen von Magnesia und Eisenoxydul, wozu 0—5 pCt. Kalk und 0—10 pCt. Thonerde treten. Seine Zusammensetzung entspricht oft einem Bisilikat, zuweilen ist sie basischer, zuweilen saurer. Wenn auch die Methoden nicht geeignet sind, die Mischung dieses Theils genau zu finden, so darf man doch aus den zuverlässigsten Analysen den Schluss ziehen, dass mit der Abnahme der Kieselsäure der Gehalt an Thonerde immer, der Kalk fast immer steigt.

Man hat bisher oft versucht, diesen Theil als ein Gemenge von Augit und einem Natronkalkfeldspath (Labrador) zu berechnen. Aber wenn auch die Gegenwart der Augitsubstanz die höchste Wahrscheinlichkeit hat, so fehlt doch vorläufig jeder Beweis für einen Feldspath und die Differenzen in der Thonerde und dem Kalk, ihr Fehlen in einzelnen Fällen, ihre relativ grosse Menge in anderen, gestatten vorläufig bloss die Vermuthung, dass das Gemenge in den Chondriten wohl immer Olivin und Augit, meist aber noch ein anderes Mineral einschliesse.

Bisher fanden wir den Olivin stets neben anderen Körpern. Es giebt aber auch einen Meteoriten, der fast nur aus Olivin besteht. Es ist der von Chassigny bei Langres (1815). Neben wenig Chromeisenerz ist die Masse des Steins lediglich.



identisch mit dem Hyalosiderit genannten eisenreichen Olivin vom Kaiserstuhl.

Ganz dasselbe gilt vom Broncit. Zwei hindostanische Meteoriten, Manegaum (1843) und Shalka (1850) sind Broncit. An jenem hat Maskelyne die Krystalle gemessen, und diese sowie die ganze Masse analysirt. Von der des letzteren existirt bloss eine wohl nicht ganz correcte Analyse Hauer's. Alle diese Versuche ergeben, dass dieser Broncit

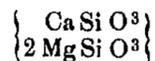


ist, also doppelt so viel Fe enthält, wie der des Pallasits von Breitenbach.

Ein sehr merkwürdiger Meteorit bei Bishopville in Südcarolina (1843) gefallen, ist mehrfach, aber offenbar zum Theil mit sehr unrichtigen Resultaten untersucht worden. Shepard fand 70,5 pCt. Kieselsäure, verbunden mit Magnesia und ein wenig Natron. Dies gäbe ein bisher unbekanntes Trisilikat. Sartorius findet 3 pCt. Kieselsäure weniger, dafür aber Thonerde, Eisenoxyd und Kalk. Vor einigen Jahren hatte ich Gelegenheit, gleichfalls eine Analyse des Steins von Bishopville zu machen, und das Material, welches ich anwenden konnte, gab sich als Bisilikat von Magnesia zu erkennen. Später hat dann Smith ganz dasselbe gefunden.

Ich behaupte hiernach, die Hauptmasse des Steins von Bishopville ist Enstatit oder eisenfreier Broncit. Neben demselben ist vielleicht noch etwas von einem thonerdehaltigen Silikat vorhanden, welches jedoch nicht Anorthit sein kann.

Diesem Meteoriten ist der von Busti (1852) in Bengalen gefallene höchst ähnlich, von welchem kürzlich Maskelyne eine sehr interessante Untersuchung geliefert hat. Auch er besteht seiner Hauptmasse nach aus Enstatit, weisse, hell- und dunkelgrüne Körner, mit einzelnen Flächen, deren Winkel bestimmt wurden. Merkwürdiger Weise findet sich, mit ihnen verwachsen, an einzelnen Stellen der Masse aber vorzugsweise angehäuft, ein Mineral von gleicher Form, optisch aber dem Diopsid gleich, und ihm entsprechend ein Kalk-Magnesiaaugit, nahezu

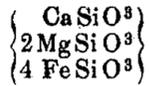


Im Stein von Busti (und nach Maskelyne auch in Bishopville) liegen braune Körner von Calciumsulfuret, CaS, welches Oldhamit genannt worden und gleichsam ein Stellvertreter des Troilits ist.

Ferner giebt es eine Gruppe von vier Meteoriten, welche G. Rose als Howardite unterscheidet. Ihr Hauptrepräsentant ist der 1813 bei Luotolaks in Finland gefallene, mineralogisch von N. Nordenskiöld, dann von G. Rose, chemisch von Berzelius, und kürzlich von Arppe, jedoch nicht ganz vollständig untersucht. In der Silikatmasse ist Olivin zu erkennen, auch geringe Mengen Meteor-eisen, Schwefeleisen und Chromeisenerz. Der Olivin ist, wie wir durch Berzelius wissen, dem des Steins von Chassigny oder dem Hyalosiderit gleich. Die Grundmasse aber und die in ihr liegenden braunen Körner bin ich sehr geneigt, Arppe's Analysen gemäss, als Broncit und Anorthit zu deuten, welcher letztere schon vorher aus mineralogischen Gründen als wahrscheinlich galt.

Die ähnlichen Steine von Mässing, Bialystock und Nobleborough haben noch keinen Untersucher gefunden.

In den Howarditen tritt uns zum ersten mal der Kalkfeldspath oder Anorthit entgegen. Er leitet zu einer ausgezeichneten Gruppe, den Eukriten, mineralogisch und chemisch unter allen am besten bekannt. Stannern, Juvinas, Jonzac, Petersburg (Tennessee) gehören hierher. Schon im Jahre 1825 beschrieb G. Rose die Mineralien des 1821 bei Juvinas (Dpt. Ardèche) gefallenen Steins; er konnte neben einzelnen Magnetkieskrystallen die Formen des Augits genau messen, welcher mit dem gewöhnlichen basaltischen A. übereinstimmt; er zeigte, dass der zweite Gemengtheil ein eingliedriger Feldspath sei, und, verleitet durch eine falsche Angabe Laugier's, hielt er dafür, es möge Labrador sein. Im Jahre 1848 habe ich diesen Meteoriten, 1851 den von Stannern chemisch untersucht. Es glückte mir, die beiden Gemengtheile durch Chlorwasserstoffsäure zu trennen und für sich zu untersuchen. Der Feldspath ist Anorthit, der Augit aber ist



Ganz derselben Deutung ist eine Gesamtanalyse Smith's von dem Stein aus Tennessee fähig.

Stellen wir die in den Meteoriten zur Zeit nachgewiesenen Körper zusammen, so haben wir:

- 1) metallische.
 - Nickeleisen Fe, Ni
 - worin eine Phosphorverbindung.
- 2) Schwefelmetalle.
 - Oldhamit CaS.
 - Troilit FeS.
 - Magnetkies $\text{Fe}^8\text{S}^9 = 6\text{FeS} + \text{Fe}^2\text{S}^3$
- 3) Oxyde.
 - Magneteisenerz FeFeO^4 .
 - (Ist vielleicht secundärer Bildung.)
 - Chromeisenerz FeCrO^4 .
- 4) Silikate.
 - a) Bisilikate oder Glieder der Augitgruppe.
 - Enstatit Mg Si O^3
 - Broncit $(\text{Mg, Fe})\text{Si O}^3$
 - Augit $(\text{Mg, Ca})\text{Si O}^3$ und $(\text{Fe, Mg, Ca})\text{Si O}^3$
 - b) Singulosilikate.
 - Olivin $(\text{Mg, Fe})^2\text{Si O}^4$
 - Anorthit $\text{Ca Al Si}^2\text{O}^8$.

Noch müssen wir zweier Körper gedenken, der Kieselsäure und der Kohle.

Maskelyne hat in dem Broncit-Pallasit von Breitenbach krystallisirte Kieselsäure gefunden, und ist geneigt, sie für Tridymit zu halten. Ihr optischer Charakter und ihr V. G. sprechen jedoch nicht dafür.

In vielen Meteoreisen ist eine sehr geringe Menge gebundenen Kohlenstoffs enthalten, was aus dem Geruch des Gases beim Auflösen des Eisens in Säuren folgt. Wöhler hat ausserdem in einigen Graphit nachgewiesen.

Andrerseits kennt man Meteorsteine, welche Kohle oder eine Kohlenstoffverbindung enthalten. Alais (1806), Cold Bokkeveld im Kaplande (1838), Kaba bei Debreczin (1857) und Orgueil bei Montauban (1864) sind schwarze lockere Massen, welche grossentheils aus Olivin bestehen, aber auch Wasser, Kohle oder eine Kohlenstoffverbindung enthalten. Es bleibt noch zu entscheiden, ob diese Körper der Masse der Meteoriten ursprünglich angehören.

Hinsichtlich der Gruppierung haben wir:

Olivin = Chassignit G. R.

Enstatit = Chladnit (wenigstens die Hauptmasse).

Broncit = Shalkit.

Enstatit und Augit = Busti.

Anorthit und Augit = Eukrit.

Olivin, Anorthit und Augit = Howardit.

Olivin und Meteoreisen = Olivin-Pallasit.

Broncit und Meteoreisen = Broncit-Pallasit

Olivin, Broncit und Meteoreisen = Mesosiderit. Chondrit. (?)

50. Charles Gordon: Zur Geschichte der Platinbasen.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XLIII. Vorgetragen vom Verf.)

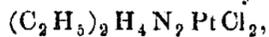
Seitdem Magnus das nach ihm benannte grüne Salz entdeckt hat, ist es gelungen, eine grosse Anzahl mit diesem Körper in näherer Beziehung stehender Platin-Verbindungen darzustellen, die gerade ihrer Schönheit und Mannichfaltigkeit wegen die Chemiker zu stets neuen Untersuchungen herausfordern. Von besonderem Interesse neben dem Magnus'schen Salz ist die von Reiset entdeckte krystallisirte Verbindung, welche beim Kochen des grünen Salzes mit einem Ueberschuss von Ammoniak entsteht, und die als ein salzsaures Salz von der Zusammensetzung $(H_{10}Pt''N_4)H_2Cl_2$ aufgefasst werden kann.

Aehnliche Verbindungen entstehen auch aus substituirten Ammoniak. — Schon vor mehr als zwanzig Jahren hat Würtz in seiner Untersuchung über die Aminbasen die Existenz von Methylamin- und Aethylamin-Derivaten nachgewiesen, welche in ihrer Zusammensetzung dem Magnus'schen Salz und dem Reiset'schen Chloride entsprechen.

Als Ausgangspunkt der Versuche, welche ich der Gesellschaft mitzutheilen mich beehre, habe ich zunächst noch einmal die Verbindungen in der Aethylreihe genau nach dem von Würtz eingehaltenen Verfahren dargestellt, und dabei alle Angaben dieses Chemikers bestätigt gefunden.

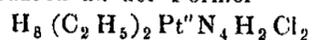
Alsdann wurde versucht, eine dem Reiset'schen Chloride entsprechende Verbindung zu erhalten, an deren Bildung sich Ammoniak und Aethylamin in gleicher Weise beteiligten. Zu diesem Ende wurde das Magnus'sche Salz mit einem Ueberschuss wässriger Lösung von Aethylamin in eine Röhre eingeschlossen und bei 100° digerirt. Nach einigen Stunden hatte sich etwas metallisches Platin ausgeschieden, und in der Lösung war ein Salz enthalten, welches nach dem Verdampfen der grösseren Menge Wassers mit Alkohol ausgefällt wurde. Nach dem Umkrystallisiren stellte es farblose Krystalle dar, welche bei 100° getrocknet und verbrannt 58.39 pCt. Platin hinterliessen. Sie waren also nichts anderes als das salzsaure Salz der gewöhnlichen Reiset'schen Base, welches 58.5 pCt. Platin enthält. Mit diesem Salze stimmen sie auch, was die physikalischen Eigenschaften anlangt, vollkommen überein. Zu der richtigen Interpretation der Bildung dieser Salze unter den angegebenen Bedingungen sind weitere Versuche erforderlich.

Ich wiederholte nun den Versuch im umgekehrten Sinne. Das durch die Einwirkung von Aethylamin auf Platinchlorür in Form eines rehbraunen amorphen Pulvers erhaltene äthylirte Magnus'sche Salz



dessen Zusammensetzung ich zunächst noch durch eine Platinbestimmung (gefunden 40.97 pCt., berechnet 40.76 pCt.) feststellte, wurde mit einem Ueberschuss von wässrigem Ammoniak so lange gekocht, bis sich dasselbe vollkommen gelöst hatte. Diese Flüssigkeit hinterliess nach dem Verdampfen des Ammoniaks eine Krystallmasse, welche sich mit grösster Leichtigkeit in Wasser löste, mit absolutem Alkohol aber daraus vollkommen niedergeschlagen wurde. Durch wiederholte Auflösung und Umkrystallisiren wurde ein in schönen Nadeln krystallisirender farbloser Körper erhalten, der im Wesentlichen die Eigenschaften des gewöhnlichen Reiset'schen Salzes zeigte. Die Platinbestimmung aber, so wie die Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale zeigte mir, dass ich in der That den gesuchten Körper in Händen hatte.

Diese Analysen führen zu der Formel

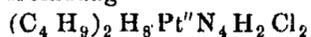


	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	12. 2	12. 1
Wasserstoff	5. 1	5. 5
Platin	50.13	50.21

Das Salz gab mit Salpetersäure abgedampft Krystalle, welche offenbar die der Gros'schen Base entsprechende aethylirte Verbindung sind. Eine speciellere Untersuchung der aus Ammoniak und Aethylamin entstehenden gemischten Körper, zumal die Darstellung einer der Gerhardt'schen Base analogen Verbindung könnte vielleicht einigen Aufschluss über die Constitution der substituirten Reiset'schen Basen überhaupt geben. — Das etwas kostbare Material lässt mich indessen einstweilen von einer weiteren Verfolgung dieser Frage abstehen.

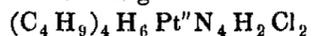
Die Salze, welche mit dem Magnus'schen und Reiset'schen Salze correspondiren, scheinen sich mit allen Aminen der Fettsäure-Reihe erhalten zu lassen. Jedenfalls habe ich beide Körper, obwohl nicht vollkommen rein, in der Butylreihe in Händen gehabt. Die dem Magnus'schen Salze entsprechende butylirte Verbindung ist gleichfalls ein grünes Pulver, das mit einem Ueberschuss von Butylamin digerirt, den butylirten Reiset'schen Körper liefert, mit wässrigem Ammoniak gekocht aber eine der eben beschriebenen Aethylamin-Ammoniakbase entsprechende Verbindung giebt. Leider war das angewandte Butylamin nicht vollkommen frei von Ammoniak, so dass die bei der Analyse der beiden Verbindungen erhaltenen Zahlen mit den berechneten nicht hinreichend übereinstimmen.

Die dibutylirte Verbindung



enthält 44.0 pCt., gefunden 45.5 pCt.

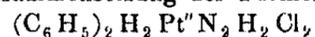
Die tetrabutylirte Verbindung



enthält 36.5 pCt., gefunden 37.3 pCt.

Von den nur schwierig in reinem Zustande zu beschaffenden Aminbasen der Fettsäurereihe abgehend, habe ich noch die Einwirkung des Platinchlorürs auf einige aromatische Ammoniake untersucht, welche mir in dem hiesigen Laboratorium in vollkommener Reinheit zu Gebote standen. Auf diesem Gebiete sind bis jetzt nur wenige Versuche angestellt worden. Es liegen in der That nur einige kurze vorläufige Angaben von Raewsky über das Verhalten des Platinchlorürs zum Anilin vor, nach denen derselbe sowohl das phenylirte Magnus'sche Salz, als auch die dem Reiset'schen Chloride entsprechende phenylirte Verbindung erhalten haben will. Ausführlichere spätere Angaben des genannten Chemikers über diesen Gegenstand habe ich nicht auffinden können.

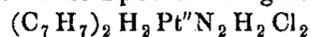
Bringt man Anilin mit Platinchlorür, ganz einerlei ob fest oder in salzsaurer Lösung, zusammen, so erhält man allerdings, den Angaben Raewsky's gemäss, ein violettes, oft rosafarbenes Pulver, welches in seiner Zusammensetzung der Formel



entspricht. Dieses Pulver, selbst längere Zeit mit Anilin gekocht, liefert indessen keine dem Reiset'schen Chloride analoge Verbindung, sondern löst sich nur in Anilin auf, um, ohne in seiner Zusammensetzung irgend welche Veränderung erlitten zu haben, beim Erkalten in schönen gelben Nadeln wieder herauszukristallisiren. Diese Nadeln sind im Wasser, Alkohol und Aether vollkommen unlöslich; auch Salzsäure sowohl als verdünnte Salpetersäure lassen dieselben unverändert. Mit Ammoniak eingeschlossen und auf 100° erhitzt, liefern sie das gewöhnliche Reiset'sche Chlorid und salzsaures Anilin, indem sich gleichzeitig in Folge einer secundären Reaction etwas metallisches Platin abspaltet. Die Platinbestimmung sowie die Verbrennung mit Bleichromat haben folgende Zahlen gegeben:

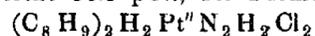
	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	31.7	31.4
Wasserstoff	3.08	3.09
Platin	43.2	42.5

Das entsprechende Toluidinsalz, welches in gleicher Weise aus reinem Toluidin und Platinchlorür erhalten wurde, bildet ein gelbliches Pulver, welches die für das Anilinsalz charakteristischen Eigenschaften besitzt. Es ist indessen in siedendem Alkohol etwas löslich. Bei der Platinbestimmung wurden 40.4 pCt. Platin gefunden. Die Formel



verlangt 40.7 pCt.

Auch das Xylidin zeigte zum Platinchlorür genau dasselbe Verhalten. Das Xylidinsalz bildet weissliche Nadeln, welche bei der Verbrennung 38.5 pCt. Platin hinterlassen. Diese Zahlen entsprechen dem theoretischen Werthe 38.5 pCt., der Formel



Nach den von mir angestellten Versuchen scheint es, dass die aromatischen Monamine, wohl und zwar mit grosser Leichtigkeit, die dem Magnus'schen Salze entsprechenden Körper liefern, dem Reiset'schen Chloride analoge Verbindungen jedoch nicht zu bilden vermögen.

Zum Schluss sei es mir noch gestattet, einige Worte beizufügen über die Methode, welche ich bei der Darstellung grösserer Mengen von Platinchlorür, deren ich bei der Ausführung vorstehender Versuche bedurfte, angewandt habe.

Vierundzwanzigstündiges Erhitzen von Platinchlorid im Oelbade auf 150° lieferte zum grössten Theil metallisches Platin, und nur geringe Mengen von in Salzsäure löslichem Platinchlorür. Ueberleiten von Wasserstoff über Platinchlorid, welches in einem Kolben bis auf etwa 110° erhitzt wurde, führte zu keinem bessern Resultate. Ich bin schliesslich zu der schon von Magnus angegebenen Methode zurückgekehrt, Platinchlorid durch directes Erhitzen in Platinchlorür überzuführen. Handelt es sich um die Gewinnung grösserer Mengen, so

dampfe man das lufttrockene Platinchlorid im Sandbad ab, bis es sich in eine dunkelbraune Masse umgewandelt hat. Dann zerreihe man diese im Porcellanmörser zu einem ganz feinen Pulver, und erhitze dasselbe in einer Porcellanschale flach ausgebreitet über directem Feuer, bis die schwarzbraune Farbe in eine deutlich grüngraue übergegangen ist. Der Uebergang ist ausserordentlich leicht zu erkennen. Unterbricht man dann die Operation, so löst Wasser nur Spuren von unzersetztem Platinchlorid, wogegen Salzsäure fast alles aufnimmt, jedenfalls nur geringe Mengen von metallischem Platin hinterlässt. Die Bereitung von Platinchlorür mittelst schwefliger Säure ist nach meinen Erfahrungen für die Darstellung der Platinbasen kaum empfehlenswerth.

51. O. Hesse: Ueber das Paytin.

(Eingegangen am 19. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vor einigen Monaten erhielt ich eine weisse Chinarinde von Payta, dem bedeutendsten Hafenplatz im Norden von Peru, in welcher ich ein neues Alkaloid aufgefunden habe. Man erhält dieses von mir Paytin genannte Alkaloid, wenn man die zerkleinerte Rinde mit Weingeist extrahirt, den Weingeist wieder beseitigt, den Rückstand mit Soda übersättigt und dann mit Aether ausschüttelt, welcher die basische Substanz aufnimmt. Aus der ätherischen Lösung wird alsdann das Alkaloid in verdünnte Schwefelsäure übergeführt, und diese Lösung, nachdem sie nahezu mit Ammoniak neutralisirt worden ist, mit Jodkaliumsolution im Ueberschuss versetzt, wobei das Paytinjodhydrat niederfällt. Aus dem Niederschlag wird nun die Base durch Soda wieder abgeschieden und an Aether übergeführt, welcher sie beim Verdunsten in hübschen farblosen Krystallen zurücklässt, die nach $C_{21}H_{24}N_2O + H_2O$ zusammengesetzt sind.

Das Paytin löst sich leicht in Aether, Benzin, Chloroform, Petroleumäther und Alkohol, wenig in Wasser, schmilzt bei $156^{\circ}C$, reagirt basisch, neutralisirt indess die Säuren nicht vollständig. Das salzsaure Paytin $C_{21}H_{24}N_2O, HCl$, schießt in farblosen Prismen an, die sich bei $15^{\circ}C$. in 16,6 Theilen Wasser lösen. Es schmeckt, wie auch die freie Base, ziemlich bitter, und scheint nicht giftig zu sein. Mit Platinlösung bildet es, wenn ein Ueberschuss von dieser Lösung vermieden wird und keine Erwärmung statthat, einen dunkelgelben amorphen Niederschlag $[C_{21}H_{24}N_2O, HCl]_2 + PtCl_4$, im andern Falle liefert es aber ein indigoblaues Zersetzungsprodukt.

Wird das Paytin mit wenig Natronkalk erhitzt, so sublimirt eine stickstoff-freie Substanz, das Paiton, in farblosen Blättern und Nadeln, die sich leicht in Aether und Alkohol lösen, sich dagegen indifferent zu verdünnten Säuren und Alkalien verhalten. Wasser fällt die Substanz aus ihrer alkoholischen Lösung in weissen amorphen Flocken.

Das Paytin unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung von Chinidin und Cinchonin durch 1 C, das es mehr enthält, und stimmt mit dem Conchinin bezüglich seiner Fällbarkeit durch Jodkalium überein, aber es giebt solche Reactionen, dass es weder mit dem einen noch dem andern China-Alkaloid verwechselt werden kann; so liefert es, wie erwähnt, mit Platinchlorid unter Umständen einen indigoblauen Niederschlag, mit Goldchlorid in jedem Falle eine purpurrothe Färbung resp. einen gleichgefärbten Niederschlag. Wird es in saurer Lösung vorsichtig mit Chlorkalklösung vermischt, so entsteht nach einander eine dunkelrothe, tief blaue, endlich blässgelbe Färbung der Lösung, aus der sich ein weisser amorpher Körper abscheidet. Concentrirte Salpetersäure löst das Paytin fast farblos; aber bald wird die Lösung granatroth, endlich gelb.

Die Firma Friedr. Jobst in Stuttgart, welche mir die betreffende Rinde zur Untersuchung überliess, zieht gegenwärtig Erkundigungen über die Abstammung der China alba ein, und wird sich angelegen sein lassen, weitere Mengen dieses interessanten Stoffes zu beschaffen. Es wird sich dann auch ermitteln lassen, ob diese Rinde wegen ihres beträchtlichen Gehaltes an Stärkemehl mit Vortheil zur Alkoholbereitung verwendet werden kann.

52. L. Darmstädter und A. Henniger: Ueber eine neue organische Phosphorverbindung.

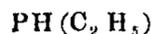
(Eingegangen am 23. Februar, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In der Absicht, das dem Cyanamid entsprechende Cyanphosphid darzustellen, haben wir die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf Chloreyan zu studiren begonnen, und sind dabei zu einem nicht uninteressanten Resultate gelangt.

Erhitzt man eine ätherische Lösung von Phosphorwasserstoff während einiger Stunden mit Chloreyan bei 100° im zugeschmolzenen Rohre, so erhält man nach Abdestilliren des Aethers eine syrupförmige Flüssigkeit, die über Schwefelsäure nach kurzer Zeit erstarrt.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether erhält man den neuen Körper in der Form von zusammenhängenden Massen von rhombischen Tafeln, die bei 49—50° schmelzen und sich in Aether Alkohol und Wasser lösen.

Wir glaubten zuerst das erwartete Cyanphosphid unter den Händen zu haben; die Analyse lehrte uns jedoch, dass wir es mit einem Substitutionsderivate desselben, dem Cyan-Aethylphosphid



zu thun hatten, dass die Reaction demnach nicht völlig unserer Voraussetzung entsprechend verlaufen, sondern ein Molekül Aether mit in dieselbe eingetreten war.

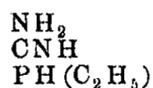
Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.2829 Grm. gaben 0.4283 Grm. Kohlensäure und 0.2006 Wasser.
0.2270 Grm. gaben 30.0 Cubikcentimeter N bei 4° und 755 Mm.,
entsprechend 0.0366 Grm. N.

	gefunden	berechnet für C ₃ H ₆ NP
C	41.25	41.37
H	7.88	6.90
N	16.12	16.09

Die geringe Ausbeute an Cyan-Aethylphosphid gestattete uns nicht, weitere Versuche mit diesem Körper anzustellen; als Beweis für die Anwesenheit von Aethyl in der Verbindung wollen wir nur anführen, dass beim Behandeln mit Oxydationsmitteln deutlich das Auftreten von Aldehyd zu bemerken ist.

Wenn es uns gelingt, grössere Quantitäten dieses Körpers zu erhalten, werden wir versuchen, nach dem Vorgange von Erlenmeyer, daraus das Guanidin



darzustellen.

Wir beabsichtigen weiter die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Chlorkohlenoxyd, sowie die Einwirkung desselben auf Eisen und Säurechloride zu studiren, und hoffen, der Chemischen Gesellschaft auch hierüber bald Mittheilung machen zu können.

Laboratorium des Herrn Wurtz, Paris, 20. Februar 1870.

53. Ad. Claus: Zur Kenntniss der festen Crotonsäure.

(Eingegangen am 25. Februar. Verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

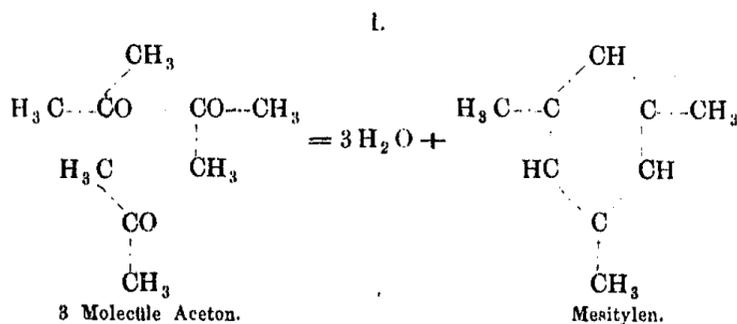
In dem letzten Hefte dieser Berichte sind von dem Turiner und Petersburger Herrn Correspondenten Mittheilungen gemacht über Discussionen, die sich auf die Constitution der verschiedenen Crotonsäuren beziehen: es möchte daher nicht ohne Interesse sein, daran anknüpfend eine, wenn auch vereinzelt Thatsache kurz anzuführen. — Schon gleich, nachdem mir die schöne Arbeit Kekulé's über die Condensation des Acetaldehyd's zu Crotonaldehyd bekannt wurde, veranlasste mich die Auffassung, die Kekulé für die Constitution der aus dem letzteren entstehenden, festen Crotonsäure gegeben hatte, mit meinen, von meiner frühern Arbeit über die aus künstlichem Cyanallyl dargestellte Crotonsäure noch aufbewahrten Präparaten einige Reactionen vorzunehmen. Vor Allem schien mir die Zersetzung der Croton-

säure durch schmelzendes Kalihydrat von Wichtigkeit, insofern der schon mehrfach ausgesprochene Satz, dass für die Oelsäuren bei dieser Reaction die Spaltung zwischen den beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen erfolge, viel Wahrscheinlichkeit für sich hat.

In der That liefert die von mir aus künstlichem Cyanallyl dargestellte feste Crotonsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat keine Spur von Essigsäure,*) vielmehr zerfällt sie, genau wie die Methacrylsäure von Frankland und Duppa, in Propionsäure und Kohlensäure; zugleich aber scheinen sich (und das kann bei der lebhaften Wasserstoffentwicklung nicht auffallen) auch geringe Mengen von Buttersäure zu bilden, die ich jedoch bis jetzt noch nicht sicher durch die Analyse nachzuweisen vermochte. — Mit Berücksichtigung des oben erwähnten Satzes für die Zerlegung der Oelsäuren würde diese Thatsache für die von mir beschriebene Crotonsäure unzweifel-

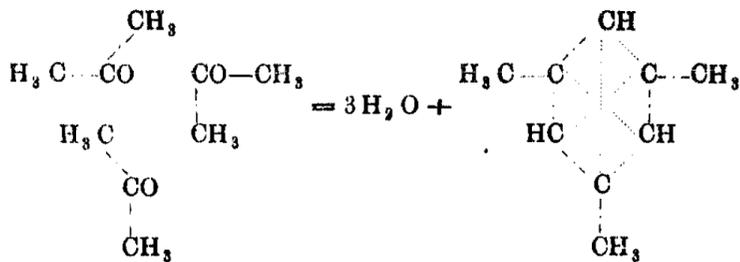
haft zur Structurformel $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}^2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ führen, wie sie ja auch nach der, bis

jetzt für die Allylverbindungen wohl allgemein gültigen Auffassung *a priori* zu erwarten war. Ist die von Kekulé erhaltene Säure mit ihr identisch, so wird für die Condensation des Acetaldehyd's die von Lwow gegebene Erklärung als die richtige anzunehmen sein, und will man weiter aus diesem Condensationsvorgang einen Analogieschluss auf die Entstehung des Mesitylen's aus Aceton ziehen, so wird man den letzteren Vorgang nach einem der zwei folgenden Schemata auffassen und erklären müssen:



*) Ich hatte in meiner Untersuchung über die Crotonsäure (Ann. d. Chem. und Pharm. CXXXI, 60) bei der Darstellung derselben aus Cyanallyl Essigsäure erhalten und deren Auftreten der Zersetzung der Crotonsäure beim Eindampfen in alkalischer Lösung zugeschrieben: eine irrtümliche Vermuthung, die hiermit ihre Berichtigung findet.

II.



wobei denn, indem die punktirten Linien die neueintretenden Kohlenstoffbindungen bezeichnen sollen, in der ersten Gleichung Kekulé's Auffassung von der Structur des Benzolkern's, in der zweiten meiner Benzolhypothese Rechnung getragen wäre.

Freiburg i. B., den 22. Februar 1870.

54. J. Y. Buchanan: Ueber Thebomilchsäure.

(Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Edinburgh. Eingegangen am 26. Februar, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die Thebomilchsäure ist von den Herren J. und H. Smith, den berühmten Morphinfabrikanten, in den aus der Türkei herstammenden Opiumsorten entdeckt worden. Stenhouse untersuchte sie und fand, dass sie dieselbe Zusammensetzung besass, wie die gewöhnliche Milchsäure, von welcher aber, nach den Herren Smith, sie sich durch eine Verschiedenheit in der Krystallform der Kupfer- und Morphin-Salze unterscheiden sollte. Um die Frage zu entscheiden, beschloss ich die entsprechende gechlorte Säure darzustellen.

Das für diese Untersuchung nöthige Material verdanke ich der Freundlichkeit der Herren Smith, welche mir eine grosse Quantität reines Calciumthebolactat zur Verfügung stellten. Dieses Salz wurde bei 150° getrocknet, und mit zwei Molekülen fünffach Chlorphosphor destillirt. Der Rückstand war Chlorcalcium. Das Destillat wurde bis 111° wieder abdestillirt und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Der resultirende Aether, nachdem er gewaschen, getrocknet und rectificirt ward, zeigte alle Eigenschaften des aus gewöhnlicher Milchsäure dargestellten Chlorpropionsäureäthers. Er siedete bei 144°, besass denselben Geruch und enthielt 26.34 statt 26.01 pCt. Chlors.

Der unter 111° siedende Theil wurde in bekannter Weise*) und mit den nöthigen Vorsichtsmassregeln mit Wasser behandelt. Die so erhaltene Säure besass alle Eigenschaften der aus gewöhnlicher Milch-

*) Compt. rend. LXVI, 1157.

säure dargestellten Chlorpropionsäure. Eine Chlorbestimmung ergab 32.95 statt 32.72 pCt. Sie destillirte vollständig zwischen 185° und 186°. Der Siedepunkt der aus Milchsäure dargestellten Säure ist 186°. Das specifische Gewicht wurde 1.27 statt 1.28 gefunden. Die zwei Säuren stimmen auch in ihren sonstigen Eigenschaften vollständig mit einander überein.

Diese Versuche beweisen, dass die gechlorten Säuren aus den vermeintlich verschiedenen Oxysäuren identisch sind. Dass also die letzteren auch identisch sind, erscheint im höchsten Grade wahrscheinlich.

Ich habe gleiche Quantitäten gewöhnlicher und Thebomilchsäure mit Kupferoxyd neutralisirt und die Salze in möglichst ähnlichen Schalen krystallisiren lassen. Bei sorgfältiger Vergleichung konnte kein Unterschied in den Krystallformen zwischen den zwei Salzen beobachtet werden.

In neuester Zeit hat Wislicenus*) eine dritte Milchsäure entdeckt, welche sich von den andern wesentlich dadurch unterscheidet, dass sie die Polarisationsene dreht. Die Thebomilchsäure, in dieser Richtung untersucht, ergab sich als optisch inactiv.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche sind immer nebenbei mit gewöhnlicher Milchsäure wiederholt worden. Ich habe hierbei Gelegenheit gehabt, meine früheren Angaben über die freie Chlorpropionsäure zu bestätigen und die Bedingungen ihrer Reindarstellung genauer zu studiren. Ich hoffe meine Resultate nächstens der Gesellschaft mittheilen zu können.

55. H. Kolbe: Ueber die chemische Constitution der Harnsäure und ihrer Derivate.

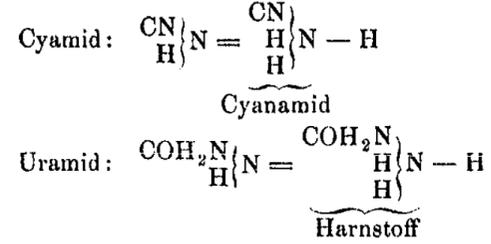
(Eingegangen am 29. Febr., verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Nach vieljährigen, oft wiederholten, immer fruchtlosen Bemühungen, die chemische Constitution der Harnsäure und ihrer zahlreichen Derivate zu ergründen, ist es mir endlich gelungen, dieses Problem zu lösen. Die Zusammensetzungsweise aller jener Verbindungen ist so überraschend einfach, dass ich selbst mich darüber wundere, dass was jetzt so klar vor mir liegt, nicht schon längst gesehen zu haben.

Unser Blick war bisher durch die wohl allgemein getheilt gewesene, vorgefasste Meinung getrübt, dass die Harnsäure zur Klasse der organischen Ammoniake zähle. In dem Augenblicke, wo ich mich von diesem Vorurtheil befreite, ist mir sofort der natürliche Zusammenhang der Harnsäurederivate mit der Harnsäure und unter sich klar geworden.

*) Diese Berichte 1869, 620.

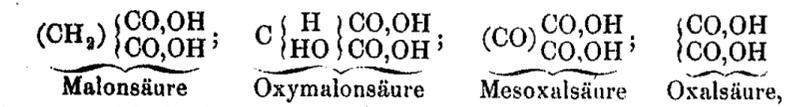
Alle diese Verbindungen sind einfache Abkömmlinge weniger Säuren, nämlich der Malonsäure mit ihren Substitutionsproducten, der Oxymalonsäure (Tartronsäure) und Mesoxalsäure, ferner der Oxalsäure und der Essigsäure, zum Theil auch der Bernsteinsäure. Die Mehrzahl derselben steht zu den genannten Säuren in der Relation, dass sie die dem Amid entsprechenden Radicale, das Cyamid und Uramid:



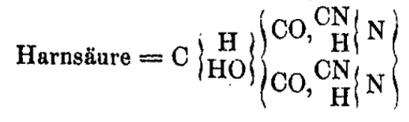
an Stelle von einem oder zwei Hydroxylatomen der Säuren enthalten. In diesem Sinne fasse ich die Harnsäure als Oxymalonsäure auf, welche zwei Atome Hydroxyl durch zwei Atome Cyamid ersetzt enthält. Die beiden Wasserstoffatome dieser Cyamide sind es, welche in den neutralen harnsauren Salzen durch einwerthige Metalle vertreten werden.

Baeyer, dessen umfassende Untersuchungen über die Harnsäure ihn selbst der Erkenntniss von der Zusammensetzungsweise derselben so nahe geführt haben, dass es von seiner Seite blos eines festen Griffes bedurfte hätte, um die durch seine glänzenden Entdeckungen in seinen Händen gereifte Frucht zu pflücken, hat einmal an einer Stelle ausgesprochen, die Harnsäure sei Tartronylcyanamid, jedoch ohne diese Idee festzuhalten und weiter zu verfolgen.

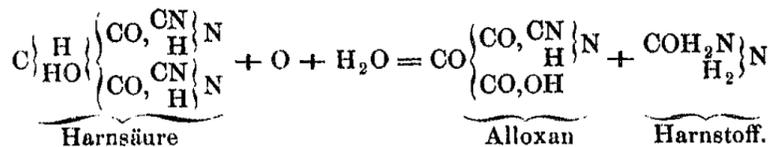
Indem ich die rationelle Zusammensetzung der Malonsäure, Oxymalonsäure, Mesoxalsäure und Oxalsäure durch folgende Formeln ausdrücke:



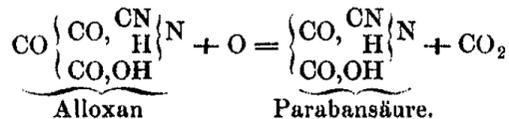
betrachte ich die Harnsäure als Oxymalonyamid



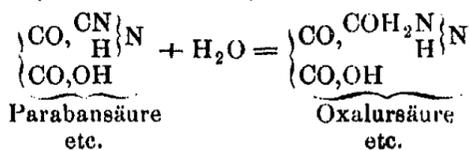
Wenn durch Oxydation mit Salpetersäure die Gruppe $\text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{HO} \end{array} \right\}$ der Harnsäure zu CO oxydirt, und wenn gleichzeitig ein Atom Cyamid unter Aufnahme der Elemente von Wasser sich als Harnstoff ausscheidet, worauf ein Atom Hydroxyl an seine Stelle tritt, so entsteht Mesoxal-Cyaminsäure, d. h. Allozan:



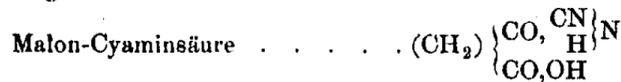
Indem durch weitere Oxydation das Radical CO des Alloxans sich als Kohlensäure abspaltet, entsteht die Oxal-Cyaminsäure, d. i. Parabansäure



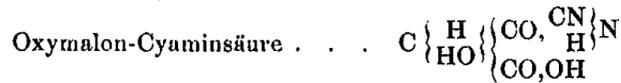
Dadurch, dass das Cyamid der Parabansäure unter Assimilation der Elemente von Wasser in Uramid übergeht, wird aus Parabansäure die Oxalursäure (Oxal-Uraminsäure):



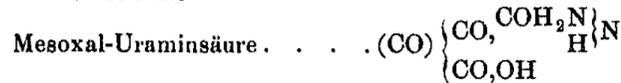
Im obigen Sinne ist die Barbitursäure aufzufassen als



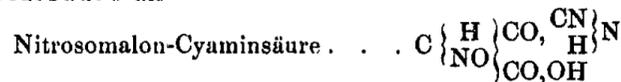
die Dialursäure als



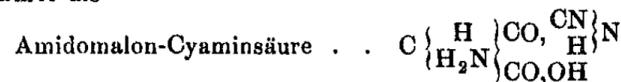
die Alloxansäure als



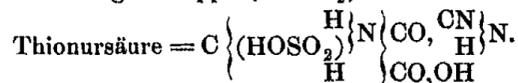
die Violursäure als



das Uramil als

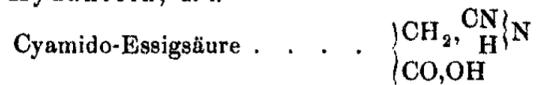


die Thionursäure als Uramil, in dessen Amid an Stelle von ein Atom H die einwerthige Gruppe (HOSO₂) sich befindet:

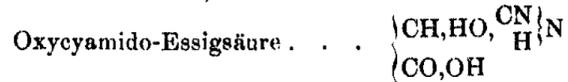


Zu den Derivaten der Essigsäure, oder wenn man will der Oxalsäure, gehören:

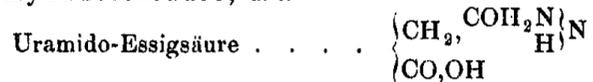
das Hydantoin, d. i.



die Allantursäure, d. i.

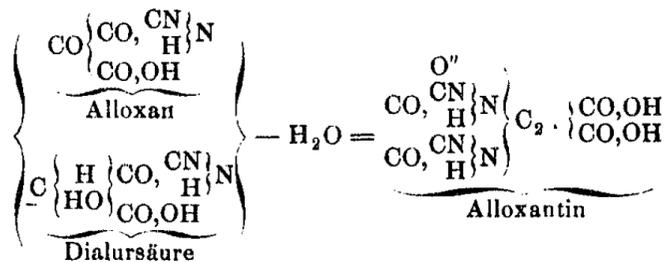


die Hydantoinsäure, d. i.



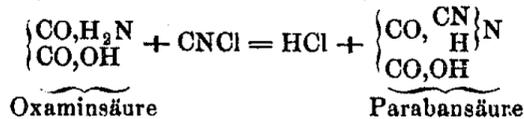
u. a. m.

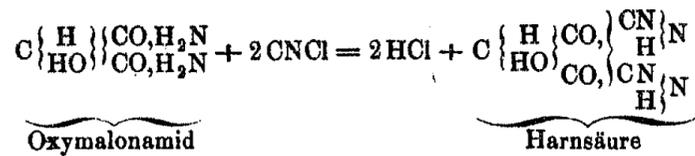
Einige Schwierigkeit hat mir kurze Zeit die Frage gemacht, wie man sich das aus Alloxan und Dialursäure unter Ausgabe von 1 Mol. Wasser entstehende Alloxantin, ferner die eben so aus Dialursäure und Barbitursäure resultierende Hydurilsäure u. a. m. constituirt zu denken habe. Aber auch diese Umwandlungen sind leicht zu interpretiren. Als Beispiel diene das Alloxantin. Dasselbe ist eine Dicarbonsäure, welche wie die Bernsteinsäure (substituirtes) Aethylen enthält, nämlich Aethylen, worin von den vier Wasserstoffatomen zwei durch O, und die beiden andern durch Carbonylcyanid: $\left(\text{CO} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{H} \end{array} \right) \text{N}$ ersetzt sind. Diese Zusammensetzungweise und die Entstehung des Alloxantins möge nachstehende Gleichung veranschaulichen:



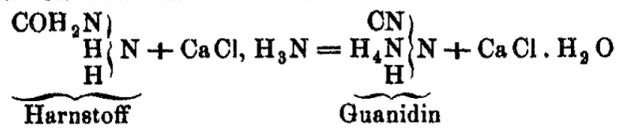
Ich beschränke mich hier auf diese kurzen Andeutungen, und werde mich demnächst an einer andern Stelle ausführlicher über jenen Gegenstand verbreiten.

Schliesslich bemerke ich, dass ich eben darüber aus bin, die Harnsäure, Parabansäure u. a. m. durch Synthese zu gewinnen. Ich habe die Hoffnung, dass Oxaminsäure und Chlorcyan, Parabansäure, und dass Oxymalonamid, welches ich aus Oxymalonsäureäther mit Ammoniak zu gewinnen denke, mit Chlorcyan, Harnsäure liefern.





Da ich hier von in Angriff genommenen Versuchen rede, so möge noch die Bemerkung Platz finden, dass ich eine neue Synthese des Guanidins zu effectuiren erwarte, nämlich aus Harnstoff durch Erhitzen mit Chlorcalcium-Ammoniak:



Ich betrachte nämlich das Guanidin als ein Monoamin, und zwar als Ammoniak, worin 1 Atom Wasserstoff durch Cyan und ein zweites durch Ammonium vertreten ist.

56. Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen über die Neutralisationsphänomene und Basicität der Säuren.

(Eingegangen am 21. Februar, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

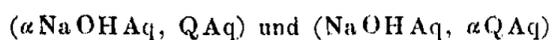
Auf den folgenden Seiten werde ich einige Hauptresultate einer durch mehrere Jahre hindurch fortgesetzten, sehr umfangreichen Arbeit zur Bestimmung der Wärme-Entwicklung bei der Neutralisation tabellarisch zusammenstellen. Die Untersuchung umfasst 30 Säuren von verschiedenen Gebieten der Chemie und hat gegen 1000 calorimetrische Versuche beansprucht.

Die Mehrzahl der älteren Untersuchungen sind theils zu ungenau, theils unvollständig; ferner sind sie nicht unter denselben physischen Umständen angestellt und lassen sich deshalb nicht ohne wesentliche Fehler combiniren. Bis auf einzelne Ausnahmen beschränken die älteren Untersuchungen sich auf die Bestimmung der Wärme-Entwicklung bei der Reaction von äquivalenten Mengen der Säure und Basis; aber eine solche Untersuchung giebt über die Natur der Säure keine Auskunft.

Die Versuche, deren Hauptresultate ich mittheilen werde, beziehen sich alle auf die Neutralisation der wässrigen Lösung der Säuren mittelst einer wässrigen Lösung von Natronhydrat, aber die Untersuchung ist nicht allein auf die Bestimmung der Neutralisationswärme beschränkt, sondern umfasst die Reactionen der Basis auf die Säuren in sehr verschiedenen quantitativen Verhältnissen; denn um den Charakter einer Säure festzustellen, sind wenigstens 3 Bestimmungen nothwendig, nämlich die Reaction bei äquivalenten Mengen und diejenigen bei Ueberschuss der Säuren und bei Ueberschuss von Basis.

Die Concentration der Natronlösung ist für die Mehrzahl der

Bestimmungen $\text{NaOH} + 200\text{H}_2\text{O}$; die Lösungen der Säuren enthalten ebenfalls für jedes Aequivalent 200 Moleküle Wasser; z. B. $\text{NO}_3\text{H} + 200\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_4\text{H}_2 + 400\text{H}_2\text{O}$. Der Kürze wegen bezeichne ich das Molekül solcher Lösungen durch NO_3HAq und $\text{SO}_4\text{H}_2\text{Aq}$. Die Reaction der Säure auf die Basis wird durch die Formeln

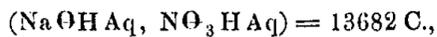


ausgedrückt, je nachdem es sich um die Reaction eines Moleküls der Säure (Q) auf α Moleküle Natronhydrat oder der Reaction von einem Molekül des Natronhydrats auf α Moleküle der Säure handelt. Mit Rücksicht auf eine stringente Bezeichnung der thermochemischen Reactionen verweise ich übrigens auf meine Mittheilung in Pogg. Ann. Bd. 88, p. 349.

Als Einheit der Atomzahlen gilt $\text{H} = 1$ (Gramm, und das Resultat drückt die Anzahl Wärme-Einheiten (1 Gramm, 1°C .) aus, welche die durch die Formel bezeichneten Quantitäten bei der Reaction entwickeln, z. B.:



es entwickelt demnach ein Molekül in Wasser gelöstes Natronhydrat mit einem ebenfalls in Wasser gelösten Molekül Chlorwasserstoffsäure 13740 Wärme-Einheiten. Da die beiden letzten Ziffern dieser fünfziffrigen Zahlen nicht mit Genauigkeit bestimmt werden können, ohne die Arbeit in ausserordentlichem Grade zu erschweren, und da die Zahlen sich immer mit der Concentration der Lösungen etwas ändern, ist es rathsam, wenn nicht ganz spezielle Anwendungen eine grössere Genauigkeit erfordern, die Resultate in Hunderten von Wärme-Einheiten auszudrücken, wie ich es auch schon in einer früheren Mittheilung gethan habe. Anstatt 13740 C. enthalten die folgenden Tafeln demnach 137'', indem die beiden Punkte Hundert-Calorien bezeichnen. Ebenfalls hat man für



welche Grösse ebenfalls in den Tafeln als 137'' bezeichnet wird. Die Genauigkeit dieser Zahlen beträgt wenigstens 1 pCt.; es ist demnach nur eine Unsicherheit in der letzten Ziffer möglich. Bei vielen Zahlen ist die Genauigkeit aber viel grösser, wie z. B. die eben angegebenen Zahlen, deren Ungenauigkeit höchstens 3 pro Mille beträgt. Eine kleine Differenz in den Zahlen für die Schwefelsäure von den in Pogg. Ann. Bd. 138 angeführten hat ihre Ursache in dem verschiedenen Verdünnungsgrade der Lösungen.

Ich stelle die Resultate in zwei Tafeln zusammen, von welchen die erste die Wärme-Entwicklung bei der Reaction von einem Molekül der Säure auf verschiedene Quantitäten der Basis enthält, die andere aber diejenige der Reaction eines Moleküls Natronhydrat auf verschiedene Quantitäten der Säure. Die Grösse der Moleküle ist die gewöhnlich angenommene, z. B. HCl , H^2S , $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{K}_2$.

Tafel I.

Diese Tafel enthält die durch die Reaction von 1 Molekül der Säure auf α Moleküle Natronhydrat in wässriger Lösung entwickelte Wärmemenge:

(α NaOH Aq, QAq.)

Q = 1 Molekül.	α oder die Anzahl der Moleküle Natronhydrate						
	$\frac{1}{2}$	1	2	3	4	6	
Einbasische Säuren	Chlorwasserstoff	68,5	137	137	—	—	—
	Bromwasserstoff	68,5	137	137	—	—	—
	Jodwasserstoff	68	137	137	—	—	—
	Schwefelwasserstoff*) . .	39	77	78	—	—	—
	Fluorwasserstoff	80	163	163	—	—	—
	Cyanwasserstoff	14	28	27	—	—	—
	Salpetersäure	68	137	137	—	—	—
	Unterphosphorige Säure . .	77	152	153	—	—	—
	Metaphosphorsäure	71	144	**)	—	—	—
	Ameisensäure	—	132	—	—	—	—
Essigsäure	66	132	132	—	—	—	
Zweibasische Säuren	Fluorsilicium - Wasser- stoffsäure	—	133	266	—	***)	—
	Schwefelsäure	71	146	310	—	310	—
	Selensäure	—	148	304	—	304	—
	Schweflige Säure	—	159	290	—	293	—
	Selenige Säure	—	148	270	—	275	—
	Unterschweifelsäure	—	—	271	—	—	—
	Chromsäure	—	131	247	—	252	—
	Phosphorige Säure	74	148	284	289	—	—
	Kohlensäure †)	—	110	202	—	206	—
	Borsäure	64	111	200	205	—	206
	Kieselsäure	32	43	52	—	54	—
Zinnsäure	—	—	—	—	96	—	
Oxalsäure	69	138	283	—	285	—	
Bernsteinsäure	—	124	242	—	244	—	
Weinsäure	—	124	253	258	—	—	
Dreibasische Säuren	Citronensäure	—	124	250	382	—	416
	Ortho-Phosphorsäure	73	148	271	340	—	353
	Arsensäure	74	150	276	359	—	374
Vierbasische Säure	Para-Phosphorsäure	—	144	286	—	527	545

*) Die Zahlen gelten für die Reaction der Schwefelwasserstoffsäure oder die Säure in wässriger Lösung ebenso wie die andern Säuren.

***) Diese Zahl entfernt sich nicht sehr von 144, aber lässt sich nicht genau bestimmen wegen der leichten Zersetzbarkeit der Metaphosphorsäure (siehe die Originalabhandlung in Pogg. Ann.)

***). Diese Zahl lässt sich nicht benutzen, weil die Säure durch den Ueberschuss des Alkalies zersetzt wird.

†) Die Zahlen gelten für Kohlensäurewasser (siehe die Originalabhandlung).

Tafel II.

Diese Tafel enthält die durch die Reaction von 1 Molekül Natronhydrat auf α Moleküle Säurehydrat in wässriger Lösung entwickelte Wärmemenge:

(Na OH Aq., α Q Aq.)

Q = 1 Molekül Säurehydrat		α oder die Anzahl der Säuremoleküle					
		2	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{6}$
Einbasische Säuren	Chlorwasserstoff	137	137	68,5	—	—	—
	Bromwasserstoff	137	137	68,5	—	—	—
	Jodwasserstoff	136	137	68,5	—	—	—
	Schwefelwasserstoff*)	77	77	39	—	—	—
	Fluorwasserstoff	160	163	82	—	—	—
	Cyanwasserstoff	28	28	14	—	—	—
	Salpetersäure	136	137	68	—	—	—
	Unterschweflige Säure	154	152	76	—	—	—
	Metaphosphorsäure	142	144	**)	—	—	—
	Ameisensäure	—	132	—	—	—	—
	Essigsäure	132	132	66	—	—	—
Zweibasische Säuren.	Fluorsilicium-Wasserstoffsäure	—	133	133	***)	—	—
	Schwefelsäure	142	146	155	—	78	—
	Selensäure	—	148	152	—	76	—
	Schweflige Säure	—	159	145	—	73	—
	Selenige Säure	—	148	135	—	69	—
	Unterschwefelsäure	—	—	135	—	—	—
	Chromsäure	—	131	124	—	63	—
	Phosphorige Säure	149	148	142	96	—	—
	Kohlensäure †)	—	110	101	—	51	—
	Borsäure	129	111	100	68	—	34
	Kieselsäure	65	43	26	—	13,5	—
	Zinnsäure	—	—	—	—	24	—
Dreibasische Säuren	Oxalsäure	138	138	141	—	71	—
	Bernsteinsäure	—	124	121	—	61	—
	Weinsäure	—	124	127	86	—	—
Vierbasische Säure	Citronensäure	—	124	125	127	—	69
	Ortho-Phosphorsäure	147	148	135	113	—	59
	Arsensäure	147	150	138	120	—	62
	Para-Phosphorsäure	—	144	143	—	132	91

*) Gültig für die Säuren in wässriger Lösung.

**) Lässt sich nicht mit Genauigkeit bestimmen, siehe Tafel I.

***) Die Säure wird durch den Ueberschuss der Basis zersetzt.

†) Gültig für die Säure in wässriger Lösung.

Ich werde nun die in diesen Tafeln niedergelegten Resultate in der Kürze andeuten, indem ich später die Resultate bezüglich der einzelnen Säuregruppen näher discutiren werde. Aus der Tafel I geht als Hauptresultat hervor, dass

- 1) wenn ein Molekül einer Säure mit Natronhydrat versetzt wird, steigt die Wärme-Entwicklung annähernd proportional der Natronmenge, bis diese 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ Molekül Natronhydrat beträgt, je nachdem die Säure eine ein-, zwei-, drei- oder vierbasische ist;
- 2) wird die Menge des Natrons über diese Grösse hinaus vermehrt, tritt keine bedeutende Aenderung in der Wärme-Entwicklung hervor.

Wesentliche Abweichungen von diesem Gesetze finden sich nur bezüglich der Kieselsäure und zum Theil auch bei der Borsäure, der Orthophosphorsäure und der Arsensäure.

Wie ich in meiner Abhandlung in Pogg. Ann., Bd. 139, deutlich dargelegt habe, zeigt die Kieselsäure kein bestimmtes Neutralisationsvermögen. Wird der Gang der Wärme-Entwicklung graphisch dargestellt, indem die Abscissen die Anzahl der Natronmoleküle und die Ordinaten die Wärme-Entwicklung bezeichnen, dann wird das Ganze der Wärme-Entwicklung durch eine hyperbolische Kurve ausgedrückt, während für die übrigen Säuren die Wärme-Entwicklung eine beim Neutralisationspunkte gebrochene Linie bildet.

Die Ursache der Abweichungen der Orthophosphorsäure und der Arsensäure ist die, dass die drei Wasserstoffatome dieser Säuremoleküle nicht denselben Werth haben; die Proportionalität geht bis zum zweiten Molekül Natronhydrat, aber das dritte giebt eine bedeutend geringere Wärme-Entwicklung. Bei der Citronensäure haben alle drei Wasserstoffatome denselben Werth, und die Proportionalität setzt sich deshalb bis zum dritten Molekül Natronhydrat fort.

Als ein unerwartetes, obgleich mit den neueren Ansichten der Chemie völlig übereinstimmendes Resultat verdient hervorgehoben zu werden, dass die Schwefelwasserstoffsäure eine einbasische Säure ist. Ich werde diese Säure in einer nächsten Mittheilung näher besprechen.

Ein besonderes Interesse bietet auch die fast vollständige Uebereinstimmung der Zahlen der Kohlensäure mit denjenigen der Borsäure. Ich werde die Sache später näher besprechen.

Die Zahlen der Tafel II enthalten natürlicherweise dieselben Hauptresultate wie die Tafel I, aber Manches geht aus dieser Tafel deutlicher hervor. Als allgemeines Resultat haben wir analog mit dem aus Tafel I abgeleiteten Gesetze, dass

- 1) wenn ein Molekül Natronhydrat in wässriger Lösung auf eine Säure reagirt, dann ist die Wärme-Entwicklung sehr nahe proportional der Säuremenge, bis diese 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ Molekül beträgt, je nachdem die Säure eine ein-, zwei-, drei- oder vierbasische ist. Diesem Gesetze gehorchen alle Säuren ohne Ausnahme.
- 2) wenn die Säuremenge die zur Bildung des normalen Salzes nöthige Menge übersteigt, zeigt sich ein Unterschied zwischen den Säuren, indem die durch den Ueberschuss der Säure hervorgebrachte Wärmetönung entweder Null, positiv oder negativ ist.

Für die Wasserstoffsäuren, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure, ist die Wärmetönung des Ueberschusses der Säure fast Null. Ein Ueberschuss von Schwefelsäure, Selensäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure und Fluorwasserstoffsäure erzeugt eine bemerkenswerthe Wärmeabsorption; dagegen tritt bei einem Ueberschuss von schwefliger Säure, seleniger Säure, phosphoriger Säure, Kohlensäure, Borsäure, Kieselsäure, Arsensäure und den übrigen Säuren des Phosphors eine ziemlich beträchtliche Wärme-Entwicklung hervor. Sehr beträchtlich ist die Wärme-Entwicklung für die Kieselsäure; für 3 Moleküle Kieselsäure ist die Wärme-Entwicklung fast das Dreifache der Neutralisationswärme.

Ebenfalls für die Ortho-Phosphorsäure und die Arsensäure ist die Wärme-Entwicklung des Ueberschusses der Säure ziemlich bedeutend; sie erreicht aber ein Maximum, wenn ein Molekül der Säure auf ein Molekül Natronhydrat reagirt, und das zweite Molekül dieser Säuren bringt eine Wärmeabsorption hervor.

Alle diese Phänomene stehen natürlicherweise in engem Zusammenhang mit der Constitution der Säuren und den gebildeten Verbindungen; ich werde später die Sache näher erörtern, verweise aber vorläufig auf die Zahlen der beiden Tafeln, welche die positiven Resultate enthalten.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Februar 1870.

57. Julius Thomsen: Ueber die Basicität und rationellen Formeln der Schwefelwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 28. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Aus den eben mitgetheilten Resultaten meiner thermochemischen Untersuchungen über die Neutralisationsverhältnisse und Basicität der Säuren geht bestimmt hervor, dass die Schwefelwasserstoff-

säure eine einbasische Säure ist, und dass die rationelle Formel dieser Säure



ist. Dieses durch den direkten Versuch gewonnene Resultat erklärt vollständig das Verhalten dieser Säure, hat aber zugleich eine bedeutend grössere Tragweite, indem dadurch auch die rationelle Formel des Wassers als



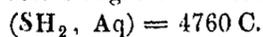
festgestellt wird, und demnach die Existenz des Radikals Hydroxyl, eine der Grundlagen der neueren theoretischen Chemie, als bewiesen zu betrachten ist.

Aus den eben mitgetheilten Resultaten meiner Arbeit über die Neutralisation geht als allgemein gültiges Gesetz für sämtliche Säuren hervor, dass, wenn ein Molekül Natronhydrat mit der Säure in steigender Menge behandelt wird, steigt die entwickelte Wärmemenge sehr nahe proportional der Säuremenge, bis diese 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ Molekül beträgt, je nachdem die Säure eine ein-, zwei-, drei- oder vierbasische ist. Ist die Grösse des Moleküls der Säure auf anderem Wege festgestellt, dann giebt diese Art der Untersuchung ganz bestimmt die Basicität der Säure.

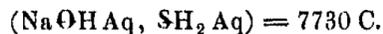
Wird nun Natronhydrat mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, dann steigt die Wärme-Entwicklung proportional der Menge des absorbirten Schwefelwasserstoffes, bis dessen Menge ein Molekül gegen ein Molekül Natronhydrat beträgt, und es resultirt dann



Von dieser Wärmemenge stammt ein Theil von der Verdichtung des Schwefelwasserstoffgases her, welche Grösse ich direkt durch Absorption von Schwefelwasserstoffgas in Wasser bestimmt habe; es ist

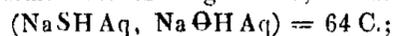


Die Neutralisationswärme des Schwefelwasserstoffs in wässriger Lösung ist demnach die Differenz dieser beiden Grössen, oder



Wenn die Menge des Schwefelwasserstoffs ein Molekül gegen ein Molekül Natronhydrat überschreitet, oder was dasselbe ist, wenn Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium geleitet wird, dann ist die Wärme-Entwicklung proportional der absorbirten Menge des Gases und entspricht durchaus derjenigen, welche die Absorption des Gases in Wasser begleitet; es übt demnach das zweite Molekül Schwefelwasserstoff keine Wirkung auf das Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium.

Wird ferner eine Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium mit einer äquivalenten Menge Natronhydrat versetzt, dann tritt eine kaum fühlbare Wärme-Entwicklung hervor; ich habe gefunden



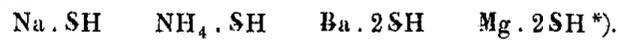
diese beiden Körper reagiren demnach nicht auf einander.

In Hunderten von Wärme-Einheiten ausgedrückt erhalten wir demnach

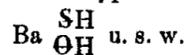
α	(α Na OH Aq, SH ₂ Aq)	(Na OH Aq, α SH ₂ Aq)
$\frac{1}{2}$	39"	39"
1	77	77
2	78	77

oder in Worten: die Sättigung findet Statt, wenn ein Molekül Schwefelwasserstoff auf ein Molekül Natronhydrat wirkt, wodurch vollständig der einbasische Charakter der Schwefelwasserstoffsäure in wässriger Lösung bewiesen ist.

Auf ganz ähnliche Art verhält sich die Barytlösung und die Ammoniaklösung gegen Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung. Wird ein Molekül Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung mit Barytwasser oder Ammoniakwasser behandelt, dann steigt die Wärme-Entwicklung der Menge der Basis proportional bis diese $\frac{1}{2}$ Molekül Barythydrat (ein Aequivalent) oder ein Molekül Ammoniak beträgt, und die Formeln der normalen Salze der Schwefelwasserstoffsäure entsprechen demnach vollständig denjenigen der Chlorwasserstoffsäure, z. B.

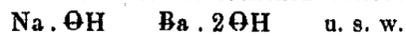


In wässriger Lösung lässt sich das zweite Atom Wasserstoff der Schwefelwasserstoffsäure nicht durch Metall ersetzen, und Verbindungen wie Na₂S, BaS u. s. w. existiren demnach nicht in wässriger Lösung; sie sind entweder als Mischungen von Hydraten mit Sulphhydraten oder, bezüglich der zweiatomigen Metalle, als basische Salze oder Doppelsalze von der Formel



zu betrachten.

Aus der Formel der Schwefelwasserstoffsalze folgt nun ganz einfach und natürlich die Formel der löslichen basischen Hydrate



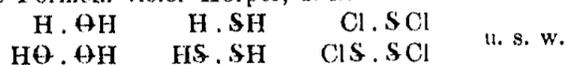
ganz in Uebereinstimmung mit den Ansichten der neueren Chemie, und das Wasser ist als eine einbasische Säure zu betrachten.

Ich lege ein besonderes Gewicht auf diese Bestimmung der Basicität des Wassers; denn man wird sie schwerlich direkt bestimmen können. Die Analogie des Wassers mit dem Schwefelwasserstoff ist

*) Das in Wasser lösliche Magnium-Sulphhydrat lässt sich sehr leicht durch Doppelzersetzung von äquivalenten Lösungen, von schwefelsaurer Magnesia und Baryumsulphhydrat darstellen.

aber so vollständig, dass man vom Verhalten dieses Körpers sicher auf dasjenige des Wassers schliessen kann.

Aus der Formel des Wassers und Schwefelwasserstoffs folgen ganz einfach die Formeln vieler Körper, z. B.



Dagegen darf man nicht unbedingt die Formeln der Säurehydrate und der in Wasser unlöslichen basischen Hydrate als analog denjenigen der löslichen alkalischen Hydrate betrachten. Aus dem eben mitgetheilten Resultate meiner Untersuchung über die Neutralisation der Säuren lassen sich Schlüsse in dieser Beziehung machen, wie ich später zeigen werde.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Februar 1870.

58. V. Merz und W. Weith: Ueber Entstehungsverhältnisse der Monosulfosäuren des Naphtalins.

(Eingegangen am 2. März.)

Naphtalin und Schwefelsäure geben, wie bekannt, 2 isomere als „ α und β Verbindung“ unterschiedene Monosulfosäuren. Die β Säure soll, wenigstens nach vorliegenden Angaben, stets untergeordnet entstehen.

Veranlasst durch eine Untersuchung, wobei grössere Mengen auch der β Verbindung erwünscht waren, haben wir nach einer ergiebigeren Darstellungsmethode dieser Säure gesucht. Als resp. Anhaltspunkt konnte die verschiedene Beständigkeit der isomeren Säuren und ihrer Salze nicht übersehen werden. Verkohlen ja doch die meisten Salze der α Sulfosäure nur wenig über 200° , die Säure selbst zerfällt theilweise schon beim Bromiren in Naphtalin (resp. gebromte Naphtaline) und Schwefelsäure, wenn man sie in salzsaurer Lösung auf 200° erhitzt — während die β Säure unter all den Umständen nahezu intact bleibt oder glatte Reactionen liefert. Hieraus lässt sich schliessen, dass die β Verbindung vorzüglich bei hoher Temperatur entstehen wird, also da, wo sie noch fast keine, die α Verbindung eine schon bedeutende Zersetzungstendenz zeigt. Der Versuch brachte die Bestätigung.

Wir haben Naphtalin und Schwefelsäure — Verhältniss 10:9 — vorerst drei Stunden auf 100° , dann die eine Hälfte noch vier Stunden auf $160-170^\circ$ erhitzt. Was an Naphtalin unverändert war, wurde durch Eingiessen in heisses Wasser u. s. w. abgeschieden, worauf man die Sulfosäuren nach bekannter Methode als Bleisalze trennte. Hierbei lieferte die stark erhitzte Parthie (Naphtalin abgezogen) 75 und 25 pCt. β Blei-Salz und Mutterlaugenrückstände, die andere Hälfte 20 und 80 pCt. β Verbindung und Rückstände resp. α Salz. An

Naphtalin wurden im ersten Fall 15, im zweiten 25 pCt zurückerhalten. — Weitere Versuche gaben approximativ gleiche Resultate.

Das β Sulfonaphtalat wird aus der stark erhitzten, an β Säure so reichen Mischung ohne Mühe rein erhalten. Schon die erste Krystallisation, gehörig abgewaschen, hatte alle Eigenschaften und den Metallgehalt der reinen β Blei-Verbindung. Gef. 33,29, ber. 33,38 pCt. Blei. — Wo die α Sulfosäure überwiegt, lässt das Bleisalzverfahren auch bei grossen Mengen wenig zu wünschen übrig, hier, wo die β Säure vorherrscht, wird es jedoch schleppend. Namentlich und zwar mehr als die geringe Löslichkeit, stört das Zählösliche der β Blei-Verbindung, welche auch von siedendem Wasser nur sehr langsam gelöst wird. Besser eignet sich das Calciumsalz, in welcher Form Hr. H. Mühlhäuser und der Eine von uns die β Sulfosäure schon früher von der α Säure getrennt hatte.

Wird eine anhaltend und stark erhitzte Mischung von Naphtalin und Schwefelsäure in Wasser aufgeköcht und mit Kalkbrei, schliesslich mit Kreide abgestumpft, dann colirt, so krystallisirt beim Erkalten in Blättchen viel β Calcium-Sulfonaphtalat — selbst bei ziemlich starker Verdünnung. Die concentrirte Mutterlauge giebt wiederum fast reine β Verbindung und nur die letzten Laugen secerniren ausserdem Disulfonaphtalat, α Salz und schmierige Beimengungen.

Ein grösserer Versuch — 500 Grm. Naphtalin auf 400 Grm. Schwefelsäure und achtstündiges Erhitzen auf 160° — gab, abgesehen von 30 pCt. unverändertem Naphtalin, gegen 80 pCt. der theoretischen β Salzmenge. Zur Controle haben wir in drei successiven Fractionen, welche durch Umkrystallisiren gypsfrei und schön blätterig erhalten wurden, den Mangel an Wasser constatirt (β Calcium-Salz ist anhydrisch, α Salz enthält über 7 pCt. Wasser) und den Calciumgehalt ermittelt. Gef. 8,71 8,91 8,85, ber. 8,81 pCt. Calcium.

Es ist wohl klar, dass α Naphtalinsulfosäure am besten dargestellt wird, resp. am ausschliesslichsten entsteht, wenn man bei deren Bereitung möglichst wenig hoch erhitzt — etwa auf 80° , wo das Naphtalin schmilzt.

Die Thatsache, dass Naphtalin und Schwefelsäure zunächst überwiegend α Säure, dann, wenn stärker erhitzt, vorzüglich β Säure liefern, involvirt a priori eine Metamorphose der α Säure. Zuzüglich haben wir α Blei-Sulfonaphtalat und mässig überschüssige concentrirte Schwefelsäure stärker erhitzt und aus der Reactionsmasse als Bleisalz reichliche Mengen von β Säure isolirt. Gehalt der verglimmenden schwer löslichen Verbindung an Blei 33,35 pCt. ber. s. o.

Der Uebergang in Säure ist von Concentrationsverhältnissen der Schwefelsäure nicht abhängig. So gab α Sulfosäure in verdünnter Schwefelsäure auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 180° nur wenig β Säure, daneben war Naphtalin entstanden. C. p. in wässriger Lö-

sung zerfällt die α Sulfosäure fast glatt auf in Kohlenwasserstoff und Schwefelsäure.

Die geschilderten Verhältnisse zeigen, dass die Vertretbarkeit der einzelnen Atome Wasserstoff im Naphtalin nach Umständen wechselt, welchem Wechsel das Entstehen und die Metamorphose der isomeren Sulfosäuren correspondirt. — Werden übrigens Blei- α Sulfonaphtalat und concentrirte Schwefelsäure erhitzt, so entweicht auch bei überschüssiger Säure ganz merklich Naphtalin. Hiernach entsteht die β Sulfosäure wohl so, dass α Säure, natürlich unter Betheiligung von Wasser, zunächst in Naphtalin und Schwefelsäure zerfällt; die Reactionsproducte liefern unter obwaltenden Umständen, halb regressiv, Wasser und β Sulfosäure. Einiges Naphtalin entweicht als solches. — Das Wasser erscheint hier als Träger der Reaction wie beim Aetherprozess die Schwefelsäure, geringe Mengen werden, wenigstens in theoria, jener Metamorphose genügen.

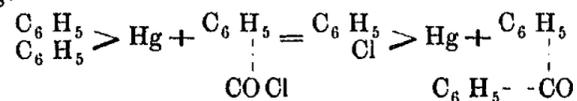
β Blei-Salz und concentrirte Schwefelsäure liefern, wenn erhitzt, nur Spuren von Naphtalin — immerhin ein Zeichen, dass wenngleich langsam, Zersetzungen und Rückbildungen auch hier erfolgen.

Zürich, Universitäts-Laboratorium, 27. Februar 1870.

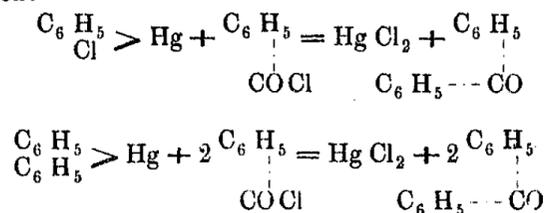
59. Robert Otto: Ueber Darstellung von Acetonen aus Quecksilberdiphenyl.

(Eingegangen am 4. März.)

Erhitzt man im geschlossenen Rohre 1 Mol. Quecksilberdiphenyl mit 1 Mol. Chlorbenzoyl auf 180° , so zersetzt sich dasselbe nach der Gleichung:



in Quecksilbermonophenylchlorür und Benzophenon. Lässt man auf 1 Mol. Quecksilbermonophenylchlorür noch 1 Mol. Chlorbenzoyl einwirken, indem man im geschlossenen Rohre bis auf 240° erhitzt, oder nimmt man von vorneherein auf 1 Mol. Quecksilberdiphenyl 2 Mol. Chlorbenzoyl, so zerfällt dasselbe weiterhin in Quecksilberchlorid und Benzophenon:



Das so dargestellte Benzophenon ist identisch mit dem bei der Destillation von Benzoësäure mit Kalk entstehenden Körper.

Die Reaction lässt sich voraussichtlich auch zur Darstellung von anderen Acetonen anwenden. Ich werde versuchen, mit Hilfe derselben, die bislang noch unbekanntes Acetone der Benzolschwefelsäure, deren Darstellung Kalle in Kolbe's Laboratorium aus Zinkäthyl und dem Chlorür der Benzolschwefelsäure bekanntlich vergeblich versuchte,*) zu erhalten.

Greifswald, den 1. März 1870.

60. Br. Radziszewski: Zur Geschichte der Phenyllessigsäure.

(Eingegangen am 7. März.)

1. Das Nitril der Phenyllessigsäure wird erhalten, wenn man das rohe Produkt der Einwirkung von Benzylchlorür auf Cyankalium der Destillation in Wasserdampfströmen unterwirft, und das Destillat durch mehrfache Rectificationen reinigt.

Der Körper ist eine wasserhelle Flüssigkeit von schwachem, aber charakteristischem Geruch. Er kocht ohne Zersetzung bei 229°C . und hat das spec. Gew. 1,0155 bei 8°C . Mit verdünnter Salzsäure erhitzt, verwandelt er sich vollständig in Chlorammonium und Phenyllessigsäure (Schm. P. $76,5^{\circ}$), deren Kalksalz drei Molecule Krystallwasser besitzt.

2. Das Nitril der Phenyllessigsäure mit Salpetersäure von spec. Gewicht 1,5 behandelt, giebt ein mononitriertes Derivat $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CN}$. Der Körper ist fest; aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung krystallisirt er in glänzenden, tafelförmigen Blättchen, welche bei 114° schmelzen. — Mit verdünnter Salzsäure erhitzt, verwandelt er sich theilweise in die entsprechende Nitrosäure, welche Paranitrophenyllessigsäure zu sein scheint.

3. Das Diphenylaceton $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ erhält man leicht durch trockene Destillation des phenyllessigsauren Baryums. Es destillirt eine braune, stark fluorescirende Flüssigkeit, welche bei niedriger Temperatur fast vollständig erstarrt. Man presst zwischen Fliesspapier und krystallisirt aus Alkohol. Der Körper krystallisirt ausgezeichnet in zolllangen, durchsichtigen, abgeplatteten Prismen. Durch Schmelzen und Erstarrenlassen erhält man ihn in langen, sternförmig gruppirten Nadeln. Er schmilzt schon bei 30°C . und kocht ohne Zersetzung bei 320°C .

4. Phenylaceton, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3)$, entsteht durch trockene Destillation von gleichen Theilen der Phenyllessigsäure und

*) Ann. Chem. u. Pharm. CXV. S. 354 u. Bd. CXIX. S. 153. Benzolschwefelsäurechlorür und Zinkäthyl zersetzen sich zu Chloräthyl und dem Zinksalz der benzolschwefeligen Säure.

essigsäurem Baryum. Das Destillat enthält: Aceton, Toluol, Phenylacetone, Diphenylacetone und brenzliche Öle. Man isolirt das Phenylacetone durch fractionirte Destillation, indem man alles was zwischen 200—230° C. übergeht, für sich sammelt.

Reines Phenylacetone ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 215° unzersetzt destillirt und das spec. Gew. 1,010 bei 3° C. hat.

Der Körper verbindet sich ganz leicht mit saurem schwefligsaurem Natrium; die letztgenannte Verbindung kann man durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol reinigen.

Mit Phosphorchlorid behandelt und nachher mit alkoholischer Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, verwandelt es sich in einen Körper, welcher ein Kohlenwasserstoff zu sein scheint, aber keine Verbindung weder mit ammoniakalischem Kupferchlorür noch mit ammoniakalischem Silbernitrat giebt.

Ich werde in Kurzem einige weitere Erfahrungen über diesen Gegenstand mittheilen und setze die Untersuchungen der soeben genannten Ketone fort.

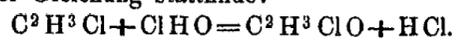
Löwen, Laboratorium des Hrn. Prof. L. Henry, im Februar 1870.

Correspondenzen.

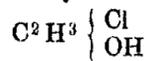
61. V. von Richter, aus St. Petersburg am 28. Februar 1870.

Sitzung der Chemischen Gesellschaft vom 5/17. Februar.

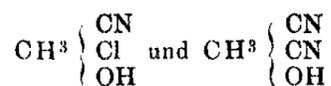
Aus Kasan war eine Mittheilung von Hrn. Glinsky eingegangen. Durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chlorvinyl hatte Hr. Glinsky gechlortes Aldehyd und Chloressigsäure erhalten (Zeitschrift f. Chem. III, 677). Vermittelt KCN hatte er Cyanaldehyd, Cyanessigsäure und Malonsäure dargestellt (Zeitschr. IV, 618). Es wurde daraus geschlossen, dass die Reaction zwischen Chlorvinyl und ClHO nach der Gleichung stattfindet:



Dieses Chloraldehyd giebt mit saurem schwefligsaurem Natron eine krystallinische Verbindung, aus welcher es als dickes Oel abgeschieden wird. Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass bei obiger Reaction neben Chloraldehyd ein volles Additionsprodukt



entsteht, welches mit den Wasserdämpfen nach dem Ersteren überdestillirt. Dasselbe reagirt sehr leicht mit Cyankalium, wobei zwei Cyanprodukte



entstehen, die sich jedoch nur schwer durch Destillation trennen lassen. Das Gemenge bildet ein dickes, im Wasser unlösliches Oel von angenehmem Geruch, welches nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Die erste Cyanverbindung, von H. Glinzky Cyanchlorhydrin des Aethylglycerins genannt, löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Chlormilchsäure. Die Chlormilchsäure ist krystallinisch, ohne an der Luft zu zerfließen; löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und schmilzt bei 81°. Sie sublimirt unter theilweiser Zersetzung in dünnen Blättchen. Das Zinksalz $(\text{C}_3\text{H}_4\text{ClO}_3)_2\text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Zink gewonnen, krystallirt in vierseitigen Tafeln, die an der Luft verwittern. Beim Erhitzen auf 190° entwickelt sich Aldehyd. Das Silbersalz $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{Ag}$ bildet glänzende Nadeln, die an der Luft sich schwärzen. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich in Aldehyd und Kohlensäure.

Hr. Schtscherbakoff in Kasan hatte eine Arbeit über das Glycogen eingesandt. Tichanowitsch hat früher nachgewiesen, dass nach verschiedenen Nahrungsmitteln verschiedene Modificationen des Glycogens erhalten werden. Hr. Schtscherbakoff untersuchte Glycogen, welches sich nach gemischter Nahrung in der Leber von Hunden ausgeschieden. Das Glycogen wurde mit verdünnter Schwefelsäure (10 Tropfen H^2SO^4 auf 1 Liter Wasser) gekocht und aus der Lösung durch Alkohol und Aether vier Portionen gewonnen. Durch fractionirte Fällung mit Alkohol und Aether gelang es, aus diesen Portionen 4 verschiedene Glycogene (A, B, C, D) abzuscheiden, die sich durch ihr constantes Drehungsvermögen und durch die Reactionen mit Jod und Fehling'scher Kupferlösung unterscheiden. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure giebt der Körper D nur Glycose, der Körper C zerfällt in den Körper D und Glycose, der Körper B in C und Glycose, endlich der Körper A in B und Glycose. Aus einem solchen allmäligen Zerfallen in immer einfachere Körper schliesst Hr. Schtscherbakoff, dass das Glycogen, wenn seine empirische Formel $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$ ist, zum Mindesten die Molekularformel $\text{C}^{30}\text{H}^{50}\text{O}^{25}$ habe.

Die HH. Engelhardt und Latschinow haben die vergleichende Untersuchung der verschiedenen Chlornitrobenzole fortgesetzt. Das Chlornitrobenzol aus Orthonitrophenol vermittelst PCl^5 gewonnen, ist identisch mit dem α - $\text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2)\text{Cl}$ von Jungfleisch. Das Chlornitrophenol aus dem flüchtigen Nitrophenol ist dem Anschein nach identisch mit dem β -Chlornitrophenol von Jungfleisch. In diesen Chlornitrophenolen, wie auch in dem Dichlornitrobenzol $\text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)\text{Cl}^2$ (nach Jungfleisch dargestellt) hat das Chlor den gewöhnlichen Charak-

ter: es wird beim Kochen mit Sodalösung nicht angegriffen. Das Chlordinitrophenol dagegen aus Dinitrophenol (identisch mit dem $\alpha\text{-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}$ von Jungfleisch) giebt beim Kochen mit Soda Dinitrophenol. Mit Ammoniak erhält man einen in Blättchen krystallisirenden Körper, der wahrscheinlich Dinitroanilin ist. Es ist demnach die Passivität des Chlors in den Benzolverbindungen keine unbedingte.

Hr. N. Socoloff theilte mit, dass er durch Einwirkung von PCl_5 auf Phenol zwei Chlorbenzole erhalten habe, die er durch fractionirte Destillation unter besonderen Bedingungen abgeschieden. Das eine siedet bei 136° und giebt ausschliesslich ein festes Nitroprodukt, welches durch Reduktion in das Chloranilin von Hofmann übergeführt wird. Das andere Chlorbenzol siedet höher (der Siedepunkt wurde nicht genau festgestellt) und giebt ausschliesslich ein flüssiges Nitroprodukt. Das daraus dargestellte Chloranilin hat nur geringe basische Eigenschaften. Es ist schon früher von Herrn S. beschrieben worden. Ausserdem will Hr. Socoloff durch Chloriren von Benzol in Gegenwart von Jod ein anderes Chlorbenzol (ein drittes!) erhalten haben, als beim direkten Chloriren.

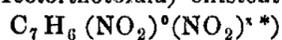
Diese so wichtigen Angaben von Hrn. Socoloff riefen eine lebhaftige Controverse hervor. Es wurde von vielen Seiten bemerkt, dass Angaben, die so wesentlich die Grundlagen der heutigen Theorie berühren, und viele Untersuchungen über die Benzolkörper ganz illusorisch machen würden, durch die positivsten Beweise jedem möglichen Zweifel entzogen werden müssten; dass eine baldige ausführliche Publication dieser Beobachtungen geboten wäre, um andern Chemikern die Möglichkeit zu geben, dieselben zu bestätigen oder zu widerlegen.

Hr. A. Troizky versucht die Frage über die Zusammengesetztheit der Elemente geometrisch zu lösen. Stellt man sich die Materie in eine Reihe von Kugeln gesondert vor, mit den Radien 1, 2, 3, 4, 5, so wird das Volumen dieser Kugeln durch die Zahlen 1, 7, 19, 37, 61, 91, 127 ausgedrückt. Wenn nun diese Kugeln auf das Volumen der Kugel 1 contrahirt sind, so wird das Gewicht gleicher Volume durch die angegebenen Zahlen ausgedrückt. Ein Vergleich dieser Zahlen mit den Atomgewichten der Haloide $\text{F}=19$, $\text{Cl}=35,5$, $\text{J}=127$ ergibt, dass dieselben entweder zusammenfallen oder sehr nahe stehen. In der Abweichung der Atomzahl des Broms (entstanden aus der Summe $19+61=80$) sieht Herr Troizky ein Anzeichen, dass das Brom eine complicirtere Condensation vorstelle als die übrigen Haloide.

Hr. R. Lenz hat im Bulletin der St. Petersburger Academie eine ausführliche Abhandlung über das galvanisch gefällte Eisen veröffentlicht, aus welcher ich Ihnen einige chemische Data referire. Die galvanische Fällung des Eisens geschieht nach der Methode von

Klein, durch schwache Ströme in gemischter Lösung von Eisenvitriol und schwefelsaurer Magnesia; zur Neutralisation der Lösung dient kohlensaure Magnesia. Das gefällte Eisen zeigt ein feinkörniges Gefüge ohne Krystallisation, ist von hellgrüner Farbe sehr brüchig und besitzt die Härte 5,5. Das ausgeglühte Eisen besitzt die Härte 4,5 und ist sehr zähe. Das ungeglühte Eisen enthält Gase: Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und vorzüglich Wasserstoff. Das Volum der absorbirten Gase schwankt in weiten Grenzen; bei einzelnen Versuchen betrug es 180 Volumina des Eisens. Der Wasserstoff bildet davon 50—70 pCt. Vorzüglich findet die Absorption in den ersten sich bildenden Schichten des Eisens statt. Die Gasausscheidung beim Erwärmen findet schon unter 100° statt, ist am reichlichsten bei 600° und vollendet sich bei gegen 1000°. Das nicht geglühte Eisen verändert sich in der Luft äusserst wenig; das ausgeglühte dagegen rostet sehr leicht an der Luft. In ausgekochtem Wasser oxydirt es sich rasch, theils auf Kosten des Sauerstoffs in demselben, theils indem es das Wasser zerlegt und den freiwerdenden Wasserstoff ganz oder theilweise absorbirt.

Die HH. Beilstein und Kuhlberg haben ihre Untersuchungen über die isomeren Toluolderivate fortgesetzt. Durch Nitriren von Orthonitrotoluol (aus Acetorthotoluid) entsteht Dinitrotoluol



Es krystallisirt in langen gelben Nadeln und schmilzt bei 60,5°. Die Löslichkeit in CS² ist dieselbe wie diejenige des gewöhnlichen Dinitrotoluols.

Trinitrotoluol C⁷H⁵(NO²)³ aus Metanitrotoluol krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 82° schmelzen. 1000 Theile CS² lösen bei 17° 3,86 Theile.

Trinitrotoluol aus Orthonitrotoluol krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in kleinen flachen Nadeln, die bei 77—80° schmelzen. 1000 Th. CS² lösen davon bei 17° 2,36 Theile.

Orthonitroparajodtoluol C⁷H⁶(NO²)_oJ_p durch HJ aus Paradiazo-orthonitrotoluol (aus Orthonitro-paratoluidin) bildet gelbliche flache Nadeln, die bei 55—56° schmelzen und safranartig riechen.

Metanitroparabromtoluol C⁷H⁶(NO²)_mBr_p aus Metanitroparatoluidin vermittelt des Diazoperbromids gewonnen, krystallisirt aus schwachem Alkohol in gelblichen flachen Nadeln, die bei 45—46° schmelzen. Orthonitro-parabromtoluol C⁷H⁶(NO²)_oBr_p aus Orthonitroparatoluidin, vermittelt des Diazoperbromids, krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 33—34° schmelzen.

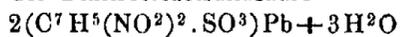
Das Dinitrotoluidin C⁷H⁵(NO²)_o(NO²)_x(NH²)_p entstanden durch

*) Die Buchstaben an den Formeln bezeichnen die Stellung der Elemente und Gruppen im Benzolkern, o = ortho, p = para, m = meta, x = unbekannt.

Zersetzung von Dinitroacetoluid mit alkoholischer Kalilösung, bildet orangengelbe flache Nadeln, schmilzt bei 160° und ist schwer löslich in CS_2 .

Nitrometaacetoluidin $C^7H^6(NO^2)(NH.C^2H^3O)_m$ durch Nitriren von Acetmetatoluid, bildet kleine, in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 196° schmelzen.

Das Bleisalz der Dinitrotoluolsulfosäure



durch Nitriren der Toluolsulfosäure erhalten, krystallisirt in glänzenden Blättchen.

Hr. Heyneman hat aus Metanitroparatoluidin Metaparaiodnitrotoluol dargestellt $C^7H^6(NO^2)_mJ_p$. Es ist in Alkohol-Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, schmilzt bei $60,5^{\circ}$ und siedet bei 285° unter Zersetzung. Mit Wasserdämpfen destillirt es über. Durch Reduction giebt es Paraiodmetatoluidin, welches aus schwachem Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt, bei $48-49^{\circ}$ schmilzt und bei 273° unter Zersetzung siedet. Das salpetersaure Salz krystallisirt in Blättchen. 1000 Th. Wasser lösen davon bei 16° 9,56 Theile.

Die HH. Wroblewsky und Pirogoff haben aus Dichlortoluol flüssiges Dichlornitrotoluol erhalten, das bei 274° siedet; $4\text{ sp.G.} = 1,455$ bei 17° . Durch Reduction giebt es festes Dichlortoluidin, das bei 88° schmilzt und bei 259° siedet.

Die HH. Wroblewsky und Kurbatoff haben durch Nitriren von festem Bromtoluol (para) zwei Nitrobromtoluole, ein festes und ein flüssiges, erhalten. Das feste, welches die Hauptmasse bildet, ist Parabrom-metanitrotoluol $C^7H^6Br(NO^2)_m$. Es schmilzt bei 43° , siedet bei $256-257^{\circ}$, und giebt bei der Reduction flüssiges Bromtoluidin das bei -2° krystallisirt. Das flüssige Bromnitrotoluol siedet bei $255-256^{\circ}$, hat das sp. Gewicht 1,631 bei 18° und erstarrt nicht bei -20° . Durch Reduction giebt es festes Bromtoluidin, das bei 67° schmilzt. Die Salze beider Bromtoluidine unterscheiden sich durch verschiedene Löslichkeit; demnach ist das Orthotoluidin von Körner ein Gemenge zweier Toluidine, in welchem Metatoluidin vorherrscht.

62. A. Lieben, aus Turin, 24. Februar.

Herr A. Cossa (Udine) hat in den „Atti dell' Istituto Veneto, Ser. III, V. 1 S.“ Untersuchungen über die Einwirkung des Aluminiums auf die Lösungen verschiedener Metallsalze veröffentlicht.

Das Aluminium schlägt Silber in Dendritform aus dem Nitrat nieder, doch beginnt die Fällung erst nach 6 St. Aus der ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber wird das Silber durch Aluminium sogleich und zwar als krystallinisches Pulver gefällt. Auch aus der

ammoniakalischen Lösung von Silberbichromat wird das Silber niedergeschlagen.

Aluminium schlägt Kupfer sogleich aus dem Chlorid, langsamer aus dem Acetat nieder. Die Einwirkung auf das Sulfat und Nitrat wird erst nach zwei Tagen recht wahrnehmbar; man findet dann das Kupfer in Form von Octaedern ausgeschieden.

Beim Nitrat entsteht sogleich ein unlösliches, amorphes basisches Salz. Ein kleiner Zusatz von Chlorkalium, -natrium oder -ammonium, vermag die Einwirkung des Aluminiums auf das schwefelsaure Salz wesentlich zu beschleunigen.

Das Quecksilber wird aus den Lösungen seiner Salze (Chlorür, Cyanür, Nitrat) durch Aluminium niedergeschlagen und vereinigt sich alsbald mit letzterem zu einem Amalgam, das durch die Eigenschaft ausgezeichnet ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Lebhaftigkeit Wasser zu zersetzen und sich an der Luft unter starker Erwärmung zu oxydiren. Ebenso verhielt sich auch ein Aluminiumalgam, das Herr Cossa direct durch Erhitzen von Quecksilber mit Aluminium in einer Kohlensäureatmosphäre darstellte.

Blei wird durch Aluminium aus dem Nitrat und Acetat nur langsam, aus dem Chlorür schnell ausgefällt. Eine alkalische Lösung von chromsaurem Blei liefert mit Aluminium Blei und Chromoxyd. Thallium fällt aus einer auf 90° erhaltenen Lösung von Chlorthallium als krystallinisches Pulver nieder. Auch Zink wird durch Aluminium mit Leichtigkeit aus einer alkalischen Lösung von Zinkhydrat ausgeschieden.

Derselbe Verfasser hat eine Note über Analyse von Dünger (Atti dell' Istituto Veneto, Ser. III, V. 14) veröffentlicht, worin er darauf aufmerksam macht, wie man durch Ausziehen einer Düngerprobe mit siedendem Wasser im Laboratorium andere Resultate erhält, als derselbe Dünger auf dem Felde liefert, wo er unter dem Einfluss der natürlichen Kohlensäure- und Ammoniaksalze-haltiger Wasser steht. Er glaubt, dass bei gewöhnlicher Temperatur mit Kohlensäure gesättigtes Wasser für Düngerproben den Vorzug vor siedendem destillirten Wasser verdient. Indem ich für andere Bemerkungen derart und für Darlegung einiger bezüglichlicher Experimente auf das Original verweise, theile ich hier noch die Schlüsse mit, die der Verfasser aus seinen Versuchen zieht. Je längere Zeit man Wasser auf Dünger wirken lässt, desto mehr nimmt im wässrigen Auszug die Menge der mineralischen im Vergleich zu den organischen Substanzen zu. Mit Kohlensäure gesättigtes Wasser löst, wie sich voraussehen liess, in gleicher Zeit mehr auf als gewöhnliches Wasser. Für Bestimmung der Phosphorsäure im Dünger empfiehlt Hr. Cossa die Methode von Sonnenschein, für Bestimmung des Ammoniaks die von Schlösing.

Hr. Campani (Siena) hat gefunden, dass Silber in Form von

Pulver oder als dünnes Blech in eine verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid gebracht, das Quecksilber vollständig daraus niederschlägt, indem zugleich Chlorsilber entsteht. Derselbe Chemiker hat vor Kurzem Versuche über die Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Asparagin veröffentlicht (*Rivista scient. pubbl. dall' Accademia dei Fisiocritici*, I. Fasc. 2.), die ich hier nicht anführe, weil sie schon in der *Zeitschr. f. Chemie* mitgeteilt sind. Aus demselben Grunde übergehe ich auch die Arbeiten von Hrn. Schiff (Florenz) über Glucoside und über die Condensationsproducte des Oenanthols. Dagegen glaube ich Ihnen Versuche über die Entstehung der Jodsäure nach Millon's Verfahren mittheilen zu sollen, die von den Herren Alberti und Vannuccini im Laboratorium Prof. Guerri's (Florenz) ausgeführt worden sind (*Nuovo Cimento*, Ser. II, T. 2. p. 59) und in Deutschland noch nicht bekannt sein dürften.

Wenn man Jod, chlorsaures Kali und Wasser unter Zusatz von wenig Salpetersäure erwärmt, tritt nach Millon, der dies Verfahren als das zweckmässigste zur Bereitung der Jodsäure empfiehlt, das Jod an die Stelle von Chlor und das letztere entweicht. Die Salpetersäure dient offenbar nur dazu die Reaction einzuleiten, indem sie etwas Chlorsäure frei macht, die sich alsbald in Jodsäure verwandelt. Die entstandene Jodsäure setzt wieder etwas Chlorsäure in Freiheit u. s. w. Die genannten Chemiker haben gezeigt, dass man die Salpetersäure, wie sich wohl erwarten liess, durch Schwefelsäure, Salzsäure, auch durch Jodsäure ersetzen kann. Sie fanden ferner, dass das Chlor in der Reaction nicht gasförmig entweicht, wie es Millon angiebt, sondern auf Wasser und Jod in der Weise einwirkt, dass Chlorwasserstoff und Jodsäure entstehen, die übrigens auch ein bischen gegenseitige Einwirkung äussern. Da ein Theil des Jods auf diese Weise oxydirt wird, so ist es nicht nothwendig äquivalente Mengen von Jod und Kaliumchlorat in Anwendung zu bringen, sondern man erreicht denselben Zweck schon mit einer kleineren Menge des letzteren Körpers. Sie empfehlen folgende Proportionen: 80 Thl. Jod, 60 Thl. (statt 75 Thl. Millon) chlorsaures Kali, 0.5 Thl. Salpetersäure und 400 Thl. Wasser.

Die Verff. haben namentlich dargethan, dass kein gasförmiges Chlor in der Reaction entweicht, und andererseits, dass sich Chlorwasserstoffsäure bildet. Vielleicht könnte man noch wünschen, dass sie auch die Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure bestimmt hätten, um den Nachweis zu liefern, dass sie der angewandten Menge Kaliumchlorats entspricht.

Erlauben Sie mir zum Schlusse dieses Briefes noch ein Paar Worte über die Arbeiten beizufügen, mit denen ich eben beschäftigt bin. Ich habe in Gemeinschaft mit Herrn Rossi grössere Mengen normalen Butylalkohols dargestellt und seine Eigenschaften sowie die

einiger seiner wichtigsten Derivate untersucht. Wir werden diese Untersuchungen, sobald sie abgeschlossen sind, in einer das Ganze umfassenden Abhandlung mittheilen. Hier will ich nur erwähnen, dass das normale Cyanbutyl sich von dem bisher bekannten Valeronitril wesentlich unterscheidet. Der Siedepunkt des ersteren liegt bei 140° , während der des letzteren bei 125° angegeben wird. Aus dem normalen Cyanbutyl haben wir normale Valeriansäure, die sich durch einen um 10° höheren Siedepunkt von der gewöhnlichen Valeriansäure unterscheidet, in vollkommen reinem Zustand darstellen können. Wir sind eben mit dem Studium der Salze der neuen Säure, die wir mit den gleichzeitig dargestellten entsprechenden Salzen der Valeriansäure vergleichen, beschäftigt. Aus der neuen Valeriansäure wollen wir dann den bisher unbekannt normalen Amylalkohol in derselben Weise darstellen, wie wir den normalen Butylalkohol aus Buttersäure erhalten haben. Es wird sich hier wahrscheinlich um ziemlich feine Isomeren handeln und es erscheint daher geboten, nur langsam und nach genauem Studium der Zwischenproducte auf dieser Bahn vorzuschreiten. Indessen halte ich es für eine wichtige Errungenschaft wenn wir endlich dahin gelangen, wenigstens 5 Glieder in einer Anzahl wahrhaft homologer Reihen von bekannter Constitution (die Reihen der normalen Alkohole und der ihnen entsprechenden Aether, Aldehyde, Säuren etc.) zu kennen und zu vergleichen, während man bisher Alkohole, Aether, Säuren, die zwar die Diff. CH^2 zeigten, aber nicht derselben Reihe angehörten, und die verschiedene Constitution besaßen, mit einander zu vergleichen pflegte.

63. R. Gerstl, aus London, 26. Februar.

In der Royal Society am 24. d. gaben Frankland und Duppa eine Entgegnung zu der von Wanklyn veröffentlichten Behauptung, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Essigäther thatsächlich kein Wasserstoff entbunden werde, und theorethisch keiner entbunden werden könne. Wenn Essigäther mit Natrium in Berührung gebracht wird, so erhitzt sich die Flüssigkeit und bedeutende Volumina von Gas werden frei gemacht. Nach Beendigung der Reaction geht die Lösung in eine gelbe wachsähnliche Masse über. Das Gas wurde bei näherer Untersuchung als Wasserstoff erkannt. Die Menge des Natriums, das in der Reaction verschwand, war weniger als 1 Atom zu 1 Molekül Essigäther. Eine genaue quantitative Bestimmung des Wasserstoffs konnte nicht ausgeführt werden, weil das durch Schmelzen in Kügelchen sich theilende Natrium in dem harzigen Rückstande sich unnachweisbar verlor. Immerhin glauben Frankland und Duppa annehmen zu müssen, dass im Ganzen nicht so viel Wasserstoff ent-

wickelt wird, als die Theorie erfordert, und die Experimentatoren sind gegenwärtig damit beschäftigt, den fehlenden Wasserstoff auffindig zu machen. Es möge noch erwähnt werden, dass die Experimente mit mehreren Pfunden Essigäthers vorgenommen wurden.

Woher rührt nun die Verschiedenheit in den Angaben von Wanklyn und denen von Frankland und Duppa? Die Letzteren erklären die Differenz aus der von Wanklyn in seinen Versuchen befolgten Operationsweise. Frankland und Duppa arbeiteten unter gewöhnlichem atmosphärischen Drucke, Wanklyn erhitzte seine Mischung von Essigäther und Natrium in einer zugeschmolzenen Röhre. Nun haben — fahren Fr. und D. in ihrer Erklärung fort — jüngst angestellte Versuche von Cailletet gezeigt, dass die Entbindung von Wasserstoff in Salzsäure durch Zink abnehme unter wachsendem Drucke und endlich ganz aufhöre, und diese Beobachtung wäre genügend für den Nachweis, dass in den oben erwähnten Experimenten der Druck, unter welchem dieselben stattfänden, einen wichtigen Einfluss auf den Verlauf der Reaction ausübe.

Stenhouse hat durch neuere Untersuchungen gefunden, dass der Usninsäure nicht die Formel $C_{19}H_{16}O_7$ zukomme, wie er und andere Chemiker früher behauptet haben, sondern dass es richtiger ist, $C_{18}H_{18}O_7$ zu schreiben, wie Hesse es gethan. Er gewinnt die Säure aus der Flechte *Usnea barbata* durch Kochen derselben mit kohlensaurem Natron, wobei usninsaures Natron sich bildet, — Niederschlagen der Säure aus dieser Verbindung durch Salzsäure, und schliessliches Reinigen derselben. Die Salze der Usninsäure sind von geringer Beständigkeit, sie werden selbst durch Kohlensäure zerlegt. Aus einer andern Flechte, der *Evernia prunastri*, kann die Everninsäure ausgezogen werden auf die oben beschriebene Weise. Die so erhaltene Säure hat aber etwas Usninsäure beigemischt, und sie muss, um davon befreit zu werden, in Alkohol gelöst werden, der die unlösliche Usninsäure zurücklässt. Wird Everninsäure mit Kalilauge gekocht, so erzeugt sich keine Orsellinsäure, wie dies früher behauptet worden. Die Everninsäure bildet, im reinen Zustande feine, krystallinische Nadeln, die bei 164° schmelzen. Behandelt man die trockene, gepulverte Säure in der Kälte mit einem Ueberschuss von Brom, so entsteht unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure eine feste Bromverbindung. Dieser Körper wurde nach Waschen mit Schwefelkohlenstoff in heissem Alkohol gelöst, aus dem derselbe in farblosen Prismen herauskrystallisirte. Die Krystalle sind nur löslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Benzol, allein leicht löslich in Aether. Die Analyse ergab die Formel $C_{17}H_{12}Br_4O_7$. Die Flechte *Cladonia rangiferina* enthält eine in den meisten Reactionen der Usninsäure gleichende Säure, die aber einen sehr verschiedenen

Schmelzpunkt hat; Hesse nannte dieselbe β -Usninsäure, allein Stehhouse bezeichnet sie — seitdem er noch weitere Verschiedenheiten zwischen den zwei Säuren beobachtet hat — als Cladonsäure.

In der Chemischen Gesellschaft gab am 3. d. Dr. Gladstone einen Vortrag über Refractions-Aequivalente. Eine kurzgefasste Mittheilung über diesen Gegenstand würde der zum Verständniss nöthigen Klarheit entbehren, und für einen weitläufigeren Bericht dürfte diesmal wohl kein Raum mehr sich finden, somit ist es am besten, wenn ich diesen Vortrag für die nächste Sendung lasse. Doch kann ich nicht umhin, Ihre Aufmerksamkeit auf folgendes zu lenken: Durch Beobachtungen des Brechungsvermögens verschiedener Körper, und vermittelt der aus diesen Beobachtungen abgeleiteten Gesetze, ist Gladstone zu der Ansicht gelangt, dass die aromatischen Verbindungen nicht jene Constitution besitzen, welche denselben aus chemischen Gründen zugeschrieben wird.

In derselben Sitzung machte Dr. Thudichum Mittheilung über die von ihm im menschlichen Harn aufgefundene Kryptophansäure. Der Harn wird mit überschüssiger Kalkmilch behandelt, auf dem Wasserbade concentrirt, filtrirt, das Filtrat angesäuert und eingedampft bis zur Syrupconsistenz. Der Syrup wird wieder filtrirt und das Filtrat mit starkem Alkohol behandelt; es scheidet sich kryptophansaures Kalk als dunkle flockige Masse ab. Das Kalksalz wird in Wasser gelöst und mit einer Lösung von neutralem essigsäuren Blei versetzt; die gemischten Flüssigkeiten werden filtrirt und das Filtrat mit starkem Alkohol — 4 Theile Alkohol sind auf ein Theil der Mutterlösung zu nehmen — geschüttelt, worauf kryptophansaures Bleioxyd in weissen Flocken sich absetzt. Die Säure kann nun durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt werden. Es giebt noch ein oder zwei andere Bereitungsarten. Im gereinigten Zustande erscheint die Säure amorph, durchscheinend, gummiartig. Aus wässriger Lösung wird sie durch salpetersaures Quecksilberoxyd niedergeschlagen. Diese Reaction veranlasst den Verfasser, die Liebig'sche Harnstoffbestimmung als werthlos zu bezeichnen. Kryptophansäure bildet Salze mit Baryt, Kalk, Magnesia, Silber, Blei, Kupfer, welche alle analysirt wurden. Die Analysen leiten zur Formel $C_5H_9NO_5$ und die Säure ist als eine zweibasische oder als eine vierbasische anzusehen; im letzteren Falle muss ihre Formel $C_{10}H_{18}N_2O_{10}$ geschrieben werden.

So eben erhalte ich eine Mittheilung von Dr. Wanklyn, in welcher er wiederholt erklärt, dass Natrium in seiner Einwirkung auf Essigäther keinen Wasserstoff verdränge, vorausgesetzt, man habe alkoholfreien Essigäther zum Versuche genommen, und man trage Sorge, dass während der Operation kein Alkohol sich bilde. Angenommen nun, Frankland und Duppa hätten sich der Reinheit ihres

Essigäthers versichert, so hätten die Herren immerhin ihr Bestes gethan, um Alkohol in dem Essigäther zu erzeugen, und zwar dadurch, dass sie den Aether längere Zeit — mehrere Tage — mit Natrium gekocht, wobei unvermeidlich Natriumäthyl und subsequent Alkohol sich bildet. Was den Hinweis auf sein Reagiren in zugeschmolzenen Röhren betrifft, so erinnert Wanklyn daran, dass eines seiner Experimente im offenen Gefässe ausgeführt ward, und dass in jenem Falle, wo er in geschlossener Röhre operirte, die dem Versuche unterzogene Flüssigkeit Amyl-Acetyl-Aether war, der erst bei 140° siedet, während die Röhre bloss auf 100° erwärmt ward, folglich konnte kein erwähnenswerther Druck stattgehabt haben.

64. C. Friedel aus Paris den 3. März.

Die Sitzung der Academie vom 14. Februar bot nichts, was für die Chemie von Interesse wäre.

In der chemischen Gesellschaft, am 18. Februar, wurden folgende Mittheilungen veröffentlicht.

Hr. Ritter macht eine vorläufige Mittheilung über einen neuen Gallenfarbstoff in der Galle der Mammiferen.

Das Pigment ist blau und von dem von Hrn. Jaffé entdeckten verschieden. Die filtrirte Galle wurde mit Chloroform behandelt, die gelbe Lösung in Chloroform decantirt und dann bis zur Entfärbung mit einer verdünnten Sodalösung behandelt. Nach der Neutralisation mit Salzsäure erhält man zwei Schichten; die eine ist blau, die andere sauer und enthält einen gelben Stoff suspendirt. Der blaue Farbstoff findet sich nicht immer in der Galle vor.

Hr. Maumené kommt noch einmal auf die einzelnen That-sachen, bezüglich des Invertzuckers zurück, die er der Academie schon dargelegt hat. Ihm zufolge wird der durch eine äusserst geringe Menge Säure invertirte Zucker durch die Einwirkung von Kalk in drei Theile zerspalten, der eine davon ist unlöslich, die beiden anderen löslich. Von den letzteren beiden ist der eine Theil durch Kohlensäure zerlegbar, der andere nicht.

Zuckerauszüge von allen drei Theilen haben kein Rotationsvermögen.

Hr. Berthelot erinnert an die Versuche von Herrn Bignet, der das Zutreffen der Behauptungen von Hrn. Dubrunfaut bestätigt hat, welche mit denen des Hrn. Maumené im vollkommenen Widerspruch stehen. Er ist der Ansicht, dass Hr. Maumené im Laufe seiner Manipulationen die Zuckerarten zerstört hat, und dass sich dabei u. a. ein lösliches und durch Kohlensäure unzersetzliches Kalk-Glykosat hätte bilden können.

Hr. Troost theilt der Gesellschaft die Arbeit mit, welche er in Gemeinschaft mit Hrn. Hautefeuille über die Verbrennungswärme des Bors und Siliciums gemacht hat. Es ist darüber schon Bericht erstattet worden.

Die Hrn. Henninger und Vogt haben sich vorgenommen, gewisse Derivate des Toluols zu studiren. Hr. Vogt hat früher durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlortoluol eine Verbindung erhalten, welche er als nach der Formel C_6H_4Cl, CH^2SO^3H constituirt betrachtete und die durch Einwirkung von Aetzkali nicht C_6H_4OH, CH_2OH bildete, sondern C_6H_4OH, CO_2H (Salicylsäure). Sie haben nun versucht dieselbe gechlorte Säure durch Einwirkung von schwefelsaurem Kalium auf gechlortes Chlorbenzyl darzustellen. Sie haben auf diese Weise ein Kaliumsalz erhalten, welches mit der vorhergehenden Säure nicht identisch ist. Als die Herren Vogt und Henninger die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlortoluol einer genauen Untersuchung unterwarfen, fanden sie, dass sich dabei zu gleicher Zeit zwei isomere Sulfosäuren bilden. Das Baryumsalz der einen krystallisirt in rhombischen Blättchen und ist wenig löslich (1 Theil des Salzes in 180 Theile Wasser von 12^0); das andere lässt sich nicht krystallisiren und ist weit löslicher (1 Theil Salz in 55 Theilen Wasser.)

Das erstere hat die Formel $(C^7H^6Cl, SO_3)^2Ba + 2H^2O$. Beim Schmelzen mit Aetzkali giebt es Orcin und Salicylsäure.

Diese beiden Salze unterscheiden sich wiederum von dem Salz der Säure, welche durch die Einwirkung von schwefelsaurem Kalium auf gechlortes Chlorbenzyl erhalten wurde. Das letztere krystallisirt in Nadeln und enthält nur 1 mol. Wasser.

Bei der Einwirkung des Sulfats erhält man gleichzeitig mit der Säure eine in Wasser unlösliche Verbindung, die aus Alkohol in Nadeln krystallisirt und bei 167^0 schmilzt. Sie hat die Formel $(C^6H^4Cl, CH^2)^2SO^2$ und wird von den Entdeckern gechlortes Benzylsulphyd genannt. Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf schwefelsaures Kalium bildet sich der analoge nicht gechlorte Körper $(C^6H^5CH^2)^2SO^2$.

Hr. Henninger theilt in seinem und Hrn. Darmstädters Namen die Resultate mit, welche sich bei ihrer Arbeit über die Einwirkung von Chlorcyan auf Phosphorwasserstoff ergeben haben. Eine Notiz über diese Arbeit ist von den Verfassern direct an Ihre Gesellschaft gerichtet worden.

Hr. Lauth giebt in Kürze eine Arbeit von Hrn. Scheurer-Kestner über die Analyse verschiedener fossiler Knochen wieder.

Hr. Scheurer hat nachgewiesen, dass die Knochensubstanz in den vergrabenen Knochen eine Veränderung erleidet, welche sie unlös-

lich macht, was Irrthümer in der Bestimmung der organischen Materie der Knochen veranlassen kann.

Die Analysen sind zu dem Zweck unternommen worden, das relative Alter von zugleichgefundenen Knochen festzustellen.

Hr. Schreurer ist der Ansicht, dass, wenn Knochen, welche sich unter denselben Bedingungen befinden, eine gleiche Quantität organischer Materie enthalten, sie gleich alt sein müssen.

Hr. Roussille macht eine Mittheilung über das Gefrieren der Weine. Nach ihm beruht die durch diesen Vorgang herbeigeführte Verbesserung in der Qualität des Weines darauf, dass zugleich der Alkohol concentrirt wird, dass die Säure vermehrt wird, was die Bildung von Aethern zur Folge hat, und endlich darauf, dass die Mycodermen zerstört werden.

Academie der Wissenschaften. Sitzung am 21. Februar.

Herr Wurtz theilt die Resultate mit, welche er bei Fortsetzung der Synthese der aromatischen Säuren mittelst gebromter oder gechlorter Kohlenwasserstoffe, Natriums und Chloroxycarbonsäure-Aethers erhalten hat. Mit Bromtoluol erhält man zwei Säuren, von denen die eine bei 153° die andere bei $176 - 177^{\circ}$ schmilzt, Toluylsäure und Isotoluylsäure. Es ist das nicht überraschend, weil es zwei isomere Bromtoluole giebt. Unter denselben Bedingungen hat sich bei Anwendung von Benzylchlorid, wie ich schon früher mitgetheilt habe, Dicarboxybenzyl-Aether gebildet. Ich will nur bemerken, dass die Formel der Dibenzylloxycarbonsäure in Nr. 2 der „Berichte“ durch einen, übrigens leicht ersichtlichen, Druckfehler entstellt ist.*)

Die HHrn. Isidore Pierre und Puchot haben die Beständigkeit des Gährungs-Propyl-Butyl- und Amyl-Alkohols als chemische Individuen untersucht. Sie haben die durch blosse Destillation und Einwirkung wasserentziehender Mittel isolirten Körper mit denen verglichen, welche nach der partiellen Einwirkung von Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali erhalten werden können und mit denen endlich, welche nach der Aetherbildung durch Oxydation durch Aetzkali regenerirt wurden.

Sie haben gefunden, dass diese drei in allen ihren Eigenschaften identisch sind.

Hr. Cahours liest einen kurzen Bericht über die Arbeiten von Hrn. Houzeau, bezüglich auf das Ozon vor.

Hr. Contaret theilt Untersuchungen über die künstliche Umarbeitung des Bodensatzes durch das Maltin mit. Das Maltin oder die vegetabilische Diastase wirkt auf gekochte und mit Wasser ver-

*) statt $- - C_6H_5 \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5$, lies: $- - C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$.

setzte Bodensätze bei 35 oder 40° ganz ebenso ein wie die im Speichel enthaltene Diastase. Uebrigens sind alle Eigenschaften dieser beiden Diastasen identisch. 1 Grm. Maltin kann 1800 bis 2000 Grm. gekochten Bodensatzes unlöslich machen.

Hr. Lamy beschreibt sein neues auf die Dissociation von Doppel-Ammoniakverbindungen gegründetes Thermometer.

Hr. Schafarik zeigt in einem an Herrn St. Claire-Deville gerichteten Brief an, dass er die Verbrennung von einem Theil des in Böhmen gefundenen Diamanten vorgenommen hat und dass über die Identität der Probe kein Zweifel mehr obwalten kann.

Hr. Reboul hat gefunden, dass bromirtes Aethylen und bromirtes Propylen durch Bindung von HBr, einerseits das Bromhydrat des gebromten Aethylens andererseits Aethylenbromid bilden kann — und die dem entsprechenden Propylverbindungen. Eine sehr concentrirte Lösung von Bromwasserstoffsäure verwandelt in der Kälte oder in der Wärme das bromirte Aethylen in Aethylenbromid; bei Anwendung einer weniger concentrirten Lösung bildet sich das Bromhydrat des bromirten Aethylens; letzteres ist identisch mit dem durch die Einwirkung von Brom auf Bromäthyl entstehenden Product.

Wendet man das gebromte Propylen an, so erhält man ganz analoge Resultate. Eine bei +6° gesättigte Lösung von BrH giebt Propylenbromid. Dieselbe Säure mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt giebt das bei 127° (?) siedende Bromhydrat des gebromten Propylens. Sein specifisches Gewicht ist bei 19° = 1,89. Werden die beiden Bromhydrate mit einer sehr concentrirten Lösung von Bromwasserstoffsäure erhitzt, erleiden sie keine Veränderung.

Jodwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure zeigen Erscheinungen derselben Art, mit deren Studium der Verfasser noch beschäftigt ist.

Hr. Colly hat die Einwirkung der freien Haloide und einiger Chloride auf Glycose untersucht. Ich will die Einwirkung von Acetylchlorür erwähnen, die sich bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht und durch die dann eine halb-flüssige in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr lösliche Masse gebildet wird. Manchmal krystallisirt das Product. Eine Probe der Krystalle gab bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel $C^6H^7(C^2H^3O)^4O^5Cl$ stimmen. Aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung der Acetochlorhydrose wird durch salpetersaures Silber alles Chlor gefällt. Die Verbindung reducirt die Fehling'sche Lösung.

Mit Wasser in geschlossenen Gefässen erhitzt, zersetzt sie sich unter Schwärzung; wird sie bei freiem Luftzutritt derselben Behandlung unterworfen, so bildet sich Glycose zurück; im Vacuum destillirt sie theilweise. Der Verfasser schliesst aus seinen Versuchen, dass die rechts drehende Glycose eine fünfatomige Verbindung ist. Er ist

der Ansicht, dass das sechste Sauerstoffatom in der Glycose eine Stellung hat wie das Sauerstoffatom, welches im Diethylalkohol zwei Reste (C^2H^4OH) bindet.

Sitzung vom 28. Februar.

Herr Calvert veröffentlicht eine Mittheilung über die Oxydation des Eisens. Er hat gefunden, dass sich dabei immer kohlen-saures Eisen bildet und dass solches auch im Rost enthalten ist. Er meint, dass die Bildung von kohlen-saurem Eisen der des Peroxyhydrats vorhergeht.

Für die nächste Sitzung (14. März) ist angekündigt:

C. Schulz-Sellack: Ueber die Modificationen des Schwefelsäure-Anhydrids.

Berichtigung.

Seite 96 Zeile 19 von oben lies Formel 1, statt Formel 2.

Sitzung vom 14. März.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Nach Genehmigung des Protokolls der letzten Sitzung bemerkt der Präsident dass die in der Correspondenz aus Paris vom 3. März angeführte Arbeit von Hrn. Calvert nichts Neues enthalte, dass vielmehr die Bildung kohlen-sauren Eisens bei der Oxydation des letzteren eine längst bekannte Thatsache sei.

Es werden gewählt:

als auswärtige Mitglieder

die Herren:

R. Fittig, Professor, Tübingen,
H. Geyer, Chemiker, Görlitz,
H. Hübner, Professor, Göttingen,
C. Marx, Professor, Stuttgart,
Sieber, Dr. phil., Barmen,
V. von Zotta, Assistent, Lemberg.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

- 1) Journal für pract. Chemie, redigirt von H. Kolbe (Geschenk der Redaction).
 - 2) Verhandlungen der kk. geolog. Reichsanstalt zu Wien, 3. Jahrgang 1867, 68, 69.
 - 3) Jahrbuch der kk. geolog. Reichsanstalt zu Wien, 3. Jahrgang 1867, 68, 69.
- } mit dem Gesuche um Austausch gegen die „Berichte“.

Mittheilungen.

65. Schultz-Sellaek: Modificationen des Schwefelsäure-Anhydrides.*)

(Vorgetragen vom Verfasser).

Maignac, welcher die älteren Angaben über das Schwefelsäure-Anhydrid berichtigt hat, nimmt zwei Modificationen dieses Körpers an.***) Dieselben werden charakterisirt: 1) das Schwefelsäureanhydrid siedet bei 46° und erstarrt bei 0° schnell zu einer Masse, welche gleich nach dem Erstarren, bei 18° zum größten Theil schmilzt. 2) Das erstarrte Anhydrid ist nach längerem Aufbewahren nicht mehr

*) Die ausführliche Abhandlung wird in Poggend. Ann. erscheinen.

**) Ann. Chim. [3] XXXIX. 193.

schmelzbar, verflüchtigt sich erst bei 100° und verdichtet sich zu flüssigem Anhydrid. H. L. Buff*) hat diese Angaben nicht bestätigt.

Ich habe gefunden, daß Schwefelsäureanhydrid, aus rauchender Schwefelsäure gewonnen und durch Destillation über einer Schicht von Phosphorsäureanhydrid im zugeschmolzenen Glasgefäß völlig gereinigt, folgende Eigenschaften zeigt:

Kühlt man das flüssige Anhydrid ab, so wird ein eingetauchtes Thermometer bei 16° stationär, und die Flüssigkeit erstarrt in langen durchsichtigen Prismen; diese schmelzen bei derselben Temperatur und man erhält häufig eine unveränderte Flüssigkeit. Zuweilen aber bleiben in der geschmolzenen Masse weiße Flocken zurück, welche sich zu Warzen von feinen weißen Nadeln vergrößern, und nach einiger Zeit ist die ganze Flüssigkeit in eine verfilzte weiße Masse verwandelt; das Thermometer ist während dieses Vorganges nicht stationär. Dieselbe Umwandlung geschieht nach einiger Zeit stets, wenn man das flüssige Anhydrid bei Temperaturen unter 25° aufbewahrt; oberhalb 27° schreitet die Umwandlung nicht fort. Das umgewandelte Anhydrid wird erst bei Temperaturen über 50° allmählich, nicht bei einer bestimmten Temperatur, flüssig. Dieses Fest- und Flüssigwerden ist also kein Erstarren und Schmelzen im gewöhnlichen Sinne, weil beide Vorgänge innerhalb gewisser Temperaturgrenzen nur allmählich geschehen.

Durch Wärme erfährt das flüssige Schwefelsäureanhydrid eine ausserordentlich starke Ausdehnung; zwischen 25° und 45° beträgt der mittlere Ausdehnungscoefficient für 1° 0,0027, also mehr als $\frac{1}{4}$ von dem der Gase.

Das flüssige Schwefelsäureanhydrid siedet unter 760^{mm} Quecksilberdruck bei 46° ; bei 20° beträgt sein Dampfdruck etwa 200^{mm} Quecksilber. Das vollständig in den ersten Zustand umgewandelte Anhydrid zeigt, in das Vacuum gebracht, keine wahrnehmbare Dampfspannung; es bildet indessen sehr allmählich Dampf, welcher im Vacuum bei 20° nach mehreren Tagen eine Spannkraft von 30 bis 40^{mm} angenommen hat.

Der Dampf sowohl des festen als des flüssigen Anhydrides zeigte die normale Dichte; dieselbe wurde 2,74 bis 2,76 gefunden (berechnet $\text{SO}_3 = 2,76$). Man kann hiernach zwei Zustände des Schwefelsäureanhydrides characterisiren:

1) α -Schwefelsäureanhydrid erstarrt bei $+16^{\circ}$ in langen farblosen Prismen, welche bei derselben Temperatur schmelzen; siedet bei 46° .

2) β -Schwefelsäureanhydrid, entsteht bei Temperaturen unter 25° aus dem ersteren, bildet ausserordentlich feine weiße Nadeln; es wird

*) Ann. d. Chem. Pharm. Suppl. IV. 151.

bei Temperaturen über 50° allmählich flüssig und wieder in die erste Modification übergeführt; es bildet schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr allmählich Dämpfe, welche die Beschaffenheit des Dampfes der ersten Modificationen haben, aber eine geringere Spannkraft.

Man könnte geneigt sein, das β -Schwefelsäureanhydrid als Polymeres aufzufassen, da eine Anzahl organischer Verbindungen ähnliche Umwandlungen ihrer physikalischen Eigenschaften unter Verdichtung des Moleculs zeigen. Die Cyanursäure, welcher nach der Zusammensetzung ihrer Salze das dreifache Moleculargewicht der Cyansäure zuzuschreiben ist, entsteht innerhalb gewisser Temperaturen aus dieser und bildet bei höherer Temperatur allmählich Dämpfe von Cyansäure.*) Ebenso können die Aldehyde, die Chlor- und Bromsubstitute des Aethylens in einen Zustand übergehen, aus welchem sie nur durch Verdampfung wieder in den normalen Zustand zurückgeführt werden.

66. Ferd. Tiemann: Abkömmlinge des Trinitrotoluols und des Toluylendiamins.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium, XLIV. Vorgetragen vom Verf.)

Da es bisher trotz vielfacher Versuche nicht gelungen ist, das Benzol durch directe Nitrirung in Trinitrobenzol überzuführen, so schien es von Interesse, die Verhältnisse zu studiren, unter welchen sich das von Wilbrand**) beschriebene Trinitrotoluol bildet.

Reines bei 72° schmelzendes Dinitrotoluol wurde weder durch längeres Kochen mit rauchender Salpetersäure, noch durch anhaltendes Digeriren mit derselben bei 100° in zugeschmolzenen Glasröhren höher nitrirt (die Temperatur konnte bei dem letzten Versuche nicht gesteigert werden, da sonst Explosion erfolgte). Gewöhnliche Salpeterschwefelsäure, das heisst ein Gemisch von englischer Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, veränderte Dinitrotoluol nach mehrtägiger Einwirkung bei mässig erhöhter Temperatur ebenfalls nicht, und erst ein 4–5 Tage andauerndes Erhitzen von Dinitrotoluol mit einem Gemenge von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure führte zu dem gewünschten Ziele. Giesst man das erkaltete Gemisch in Wasser, so wird ein Theil des Nitroproducts sofort als weisse Masse gefällt, ein anderer Theil scheidet sich aus der sauren Lösung nach einiger Zeit in glänzenden, prismatischen Krystallen ab. Die gebildete Verbindung ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Alkohol und zeigt, hieraus umkrystallisirt, genau den schon früher beobachteten Schmelzpunkt bei 82°.

*) Troost und Hautefeuille. Compt. rend. 67. 1846.

**) Wilbrand, Ann. Chem. Pharm. CXXXIII. 178.

Die von dem reinen Körper gemachte Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung characterisirt ihn nochmals unzweifelhaft als Trinitrotoluol.

Es verdient vielleicht hier bemerkt zu werden, dass es gleichgültig ist, ob man zu der obigen Nitrirung Dinitrotoluol oder festes Mononitrotoluol anwendet, da auch Verf. die von Rosenstiehl*) gemachte Beobachtung bestätigen kann, wonach das letztere durch Einwirkung rauchender Salpetersäure mit grössester Leichtigkeit in Dinitrotoluol umgewandelt wird. Auch Beilstein und Kuhlberg**) haben in den letzten Wochen durch Nitriren von Ortho- und Metanitrotoluol Trinitrotoluole dargestellt, von denen das letztere genau den Schmelzpunkt der von mir untersuchten Verbindung zeigt, während das erstere bei einer einige Grade niedriger liegenden Temperatur schmilzt.

Uebergiesst man Trinitrotoluol mit starkem alkoholischen Schwefelammonium, so findet eine heftige Einwirkung statt, das Trinitrotoluol wird zuerst roth, löst sich darauf rasch, und nach kurzer Zeit geräth die Flüssigkeit in gelindes Sieden. Bald scheidet sich ein Gemenge von Schwefel und kleinen gelben Krystallen ab; das Ganze eingedampft, hinterlässt einen Rückstand, welcher an verdünnte Salzsäure eine basische Verbindung abgiebt. Diese bildet, durch Ammoniak gefällt und aus Wasser umkrystallisirt, kleine rothe Prismen, welche bei 132° schmelzen und nicht unzersetzt sublimirbar sind. Salzsäure vereinigt sich damit zu einem in gelben Nadeln krystallisirten salzsauren Salze; durch Platinchlorid kann nur schwierig eine Doppelverbindung erhalten werden.

Alkohol nimmt aus dem durch Salzsäure ausgezogenen Rückstande einen zweiten Körper auf, welcher durch häufiges Umkrystallisiren von Schwefel befreit, kleine gelbe Nadeln bildet, die bei 168° schmelzen. Dieselben lösen sich in heisser, concentrirter Salzsäure und werden aus dieser Lösung durch einen Zusatz von Wasser wieder gefällt.

Das vollständig analoge Verhalten des Trinitrotoluols bei der Reduction durch alkoholisches Schwefelammonium mit dem Trinitroxylol, für welches letztere die Untersuchungen von Bussenius und Eisenstuck***), Müller†) und Beilstein††) die entstehenden Verbindungen festgestellt haben, liess es äusserst wahrscheinlich erscheinen, dass der erstere der oben beschriebenen Körper Nitrodiamidotoluol

*) Rosenstiehl, Compt. rend. 69. 762.

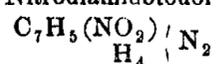
**) Beilstein und Kuhlberg, diese Berichte 1870. 202.

***) Bussenius u. Eisenstein, Ann. Chem. Pharm. CXIII. 159.

†) Müller, Zeitschrift. f. Chem. 1864. 161.

††) Beilstein, Ann. Chem. Pharm. CXXXIII. 45.

und der letztere Dinitrotoluidin sei; die Analyse hat diese Voraussetzung bereits für das Nitrodiamidotoluol

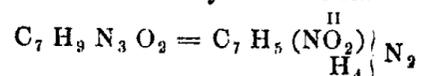


bestätigt. Das nach der Methode von Beilstein und Kuhlberg aus dem Dinitroacetoluid*) erhaltene Dinitrotoluidin, welches nach den Angaben dieser Chemiker**) bei 160° schmilzt und das im hiesigen Laboratorium von Hrn. Menzies in grösserer Menge dargestellt wurde, zeigt genau den Schmelzpunkt des von mir untersuchten Dinitrotoluidins bei 168°; beide Körper scheinen demnach identisch zu sein, und beruht wahrscheinlich die oben angeführte Schmelzpunktangabe von 160° auf einen Druckfehler.

Ein Umstand verdient vielleicht noch erwähnt zu werden, dessen Kenntniss für die Reindarstellung der oben beschriebenen Körper von einiger Bedeutung ist. Das Dinitrotoluidin ist keineswegs vollständig unlöslich in verdünnter Salzsäure, fast vollständig unlöslich dahingegen in kaltem Wasser. Aus diesem Grunde habe ich bei einigen Operationen die Darstellungsweise etwas abgeändert. Das Product der Reduction wurde direct mit Wasser versetzt und das Ganze bis zur vollständigen Entfernung des Alkohols eingedampft. Trennt man die fast erkaltete Flüssigkeit von der darin suspendirten Fällung durch Filtriren und dampft man das Filtrat weiter ein, so erhält man beim Erkalten direct Krystalle des fast reinen Nitrodiamidotoluols. Alkohol zieht aus der auf dem Filter zurückgebliebenen Masse, nachdem diese zuvor mit verdünnter Salzsäure behandelt und getrocknet worden ist, das Dinitrotoluidin aus.

In einer früheren Notiz***) erwähnte ich, dass sich durch Erhitzen von 2 Moleculen Eisessig und 1 Molecule Toluylendiamin Diacetoluyldiamin erhalten lasse; diese Bemerkung ist dahin zu berichtigen, dass ein geringer Ueberschuss von Eisessig zur Bildung dieser Verbindung erforderlich ist.

Nitrotoluylendiamin.



Durch Erhitzen des ebenfalls früher beschriebenen Nitrodiaacetoluyldiamins†) mit einem Ueberschuss starker Natronlauge lassen sich beide Acetgruppen leicht entfernen; die Flüssigkeit schäumt dabei

*) Beilstein und Kuhlberg, Berichte 1869. 661.

**) Beilstein und Kuhlberg, Berichte 1870. 202.

***) Tiemann, Berichte, 1870, 8.

†) Ebendas. 1870. 9.

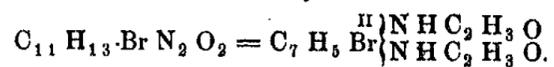
stark auf und geseht bei dem Erkalten fast vollständig zu einem Brei gelbrother Krystalle. Die ausgeschiedene Verbindung, durch Filtriren und Auswaschen mit Wasser von der Natronlauge getrennt, löst sich leicht in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in langen, gelben Nadeln, welche trocken violetten Reflex zeigen und bei 154° schmelzen. Dieselben lösen sich in Salzsäure und geben damit ein ebenfalls krystallisiertes salzsaures Salz; die Platindoppelverbindung desselben ist leicht löslich in Wasser und schwierig krystallisiert zu erhalten.

Die von der reinen Base gemachte Kohlen- und Wasserstoffbestimmung characterisirt sie als Nitrotoluylendiain.

Es ist dieser Körper von mir mit dem aus Trinitrotoluol erhaltenen Nitrodiamidotoluol verglichen, beide haben jedoch nichts gemein als die gleiche Zusammensetzung; ihre abweichenden Schmelzpunkte, sowie ihr ganz verschiedener äusserer Habitus zeigen, dass hier eine Isomerie vorliegt.

Versuche, die Nitrogruppe des aus der Nitrodiacetverbindung dargestellten Nitrotoluylendiains zu reduciren, führten bis jetzt zu keinem Resultate.

Bromdiacettoluylendiain.

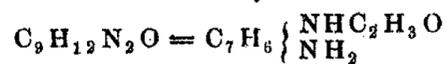


Brom wirkt, wie schon Koch*) gezeigt hat, auf das Diacettoluylendiain² ter Bildung einer Bromdiacetverbindung ein, dieselbe ist schwer löslich auch in siedendem Wasser, leichter löslich in Alkohol und krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln in kleinen, weissen Nadeln, welche bei 240° noch nicht schmelzen. Koch erhielt daraus durch Behandeln mit Natronlauge nur die Brommonacetverbindung, ich habe die Substanz längere Zeit mit concentrirter Natronlauge gekocht und dadurch eine in Wasser ziemlich leicht, in Natronlauge schwer lösliche Brombase erhalten, welche aus Wasser in weissen Nadeln krystallisirt, mit deren Analyse ich beschäftigt bin.

Auch durch vorsichtiges, directes Bromiren von Tuluylendiain oder dessen salzsaurem Salze bildet sich eine Brombase. Es scheiden sich hierbei zuerst kleine Krystalle ab, welche ich nach den vorliegenden Analogien für Bibromtoluylendiain halte. Aus der braunen, von diesen Krystallen abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich durch wiederholte, fractionirte Fällung mit Natronlauge eine aus Wasser ebenfalls in weissen Nadeln krystallisirende Brombase gewinnen. Verf. erhielt von der reinen Substanz stets zu wenig, um sie analysiren und genauer characterisiren zu können.

*) Koch, Compt. rend. 68. 1568.

Monacettoluyldiamin.

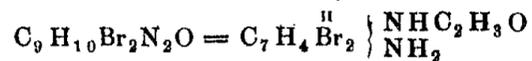


Erhitzt man 1 Molecul Toluyldiamin mit etwas weniger als 2 Moleculen Eisessig, welchem man etwas Wasser zugesetzt hat, längere Zeit bei aufsteigendem Kühler, so erhält man neben geringen Mengen des Diacettoluyldiamins einen zweiten Körper, welcher schwieriger löslich in Alkohol, leichter löslich hingegen in siedendem Wasser als dieses ist und durch Umkrystallisiren aus den obigen Lösungsmitteln rein erhalten werden kann. Derselbe scheidet sich aus seiner wässrigen Lösung in langen, durchscheinenden, hellgelben Prismen aus, welche bei 158—59° schmelzen. Die davon gemachten Analysen zeigen, dass die Substanz die Monacetverbindung des Toluyldiamins ist. Dieselbe fixirt noch Salzsäure, ein Umstand, welcher vollständig in Einklang mit der dafür aufgestellten Formel steht, wonach ein unmodificirter Ammoniakrest ihr basische Eigenschaften verleihen muss.

Der Schmelzpunkt des Monacettoluyldiamins bei 158—59° liegt fast genau in der Mitte zwischen dem des Toluyldiamins bei 99° und dem der Diacetverbindung bei 221°, der Eintritt einer Acetgruppe in das Toluyldiamin erhöht daher den Schmelzpunkt desselben um 60°.

Rauchende Salpetersäure wirkt viel heftiger auf Monacet- als auf Diacettoluyldiamin ein. Fällt man die dadurch erhaltene rothe Lösung mit Wasser, so scheidet sich neben weitergehenden Zersetzungsproducten eine in Natronlauge leicht lösliche Substanz aus, welche durch Zusatz von Salzsäure wiedergefällt wird. Die durch wiederholtes Auflösen und Fällen gereinigte Verbindung krystallisirt aus Wasser in feinen weissen Nadeln. Derselbe Körper wurde von mir beobachtet, als ich die vom gebildeten Nitrotoluyldiamin (bei seiner Darstellung aus der Nitrodiacetverbindung) abfiltrirte, roth gefärbte Natronlauge mit Salzsäure versetzte; er schied sich dadurch ebenfalls aus. Die Verbindung ist vielleicht das Nitromonacettoluyldiamin; eine Analyse derselben war bis jetzt unmöglich, da mir nur ganz unbedeutende Mengen zu Gebote standen.

Dibrommonacettoluyldiamin.



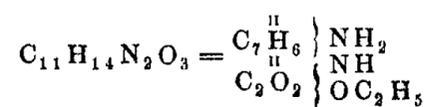
Setzt man Bromwasser unter Umschütteln zu dem in Wasser fein vertheilten Monacettoluyldiamin, so wird das Ganze milchig und es scheidet sich nach einiger Zeit eine Verbindung ab, welche durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt und durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol gereinigt, sich aus dem ersteren Lösungsmittel

in langen, silberglänzenden Nadeln abscheidet, während sie aus Alkohol in kleinen, gruppenweise zusammengelagerten, spiessigen Krystallen anschiesst, welche bei 208° unter Schwärzung schmelzen.

Die von der reinen Verbindung gemachte Brombestimmung liess dieselbe als Dibrommonacetoluyldiamin erkennen.

Zugleich scheint die bei der Reaction frei werdende Bromwasserstoffsäure zum Theil auf die Acetgruppe des Monacetoluyldiamins einzuwirken; dampft man nämlich die von dem ausgeschiedenen Dibrommonacetoluyldiamin abfiltrirte Flüssigkeit ein, so krystallisirt zuerst etwas gelöste Dibrommonacetverbindung aus, bei weiterem Eindampfen erhält man Krystalle des bromwasserstoffsäuren Salzes einer Brombase. Verfasser hält dieselbe für identisch mit der aus Bromdiacetoluyldiamin erhaltenen Verbindung und hofft, diese Identität bald nachweisen zu können.

Toluylenoxametän.

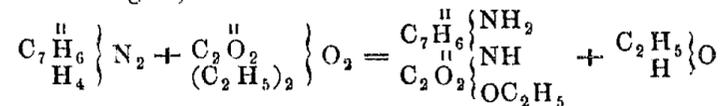


Zum Schluss habe ich versucht, eine amidartige Verbindung des Toluyldiamins mit einer zweibasischen Säure darzustellen und habe dazu die Oxalsäure gewählt.

Das oxalsaure Toluyldiamin, für sich erhitzt, zersetzt sich unter Kohlensäureentwicklung; auch Erhitzen von trockenem Toluyldiamin mit trockenem Oxalsäureäther ergab bis jetzt kein Resultat. Lässt man beide Substanzen aber im Verhältniss von 1:1 Molecul in einer Lösung in absolutem Alkohol einen Tag bei 100° mit aufsteigendem Kühler auf einander einwirken, so scheiden sich beim Erkalten perlmutterglänzende Blättchen aus, welche wenig löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Alkohol sind und durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden. Dieselben schmelzen bei 168° und sind nicht unzersetzt sublimirbar. Sie lösen sich auch in siedendem Wasser und krystallisiren, wenn das Kochen nicht zu lange fortgesetzt wird, beim Erkalten unverändert wieder aus. Natronlauge bildet bei längerer Einwirkung Oxalsäure und Toluyldiamin zurück, Salzsäure löst den Körper und geht damit eine Verbindung ein: durch Platinchlorid lässt sich eine Platindoppelverbindung erhalten.

Die wiederholt von der obigen Substanz gemachten Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen lassen nur eine Deutung zu, dieselbe muss ein Toluylenoxametän sein, ein noch unangegriffener Ammoniakrest bedingt die basische Natur dieses Körpers.

Toluylendiamin verhält sich demnach ganz wie ein Monamin unter gleichen Bedingungen und der Process verläuft nach der Gleichung:



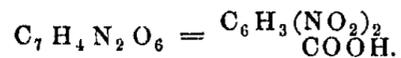
Verfasser erkennt jedoch an, dass dieser Verbindung genügende Analogien fehlen; ihre Beständigkeit gegen Wasser ist auffallend, alle bisjetzt damit angestellten Versuche gestatten aber keine andere Erklärung.

67. Ferd. Tiemann und W. E. Judson: Ueber di- und trinitrirte Benzoensäuren.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XLV., vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Körner*) hat gezeigt, dass durch Oxydation des festen Mononitrotoluols Parannitrobenzoensäure entsteht und Beilstein und Kuhlberg**) haben aus flüssigem Orthonitrotoluol gewöhnliche Nitrobenzoensäure erhalten. Verfasser haben sich damit beschäftigt, die dem Di- und Trinitrotoluol entsprechenden Säuren darzustellen, sie haben als Oxydationsmittel besonders rauchende Salpetersäure angewandt, welche für sich allein nicht höher nitrirend auf die in Frage kommenden nitrirten Kohlenwasserstoffe einwirkt.

Dinitrobenzoensäure aus Dinitrotoluol.



Durch längeres Erhitzen von reinem Dinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure, namentlich unter Druck bei 100°, erhält man, nachdem das unveränderte Dinitrotoluol durch Fällen mit Wasser und Filtriren entfernt ist, durch Eindampfen des Filtrats Krystalle einer Säure, welche sich durch Lösen in kohlensaurem Natron leicht von kleinen Mengen anhängenden Dinitrotoluols trennen lassen. Die durch verdünnte Salpetersäure aus der Lösung gefällte Säure lässt sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren, sie schmilzt unter demselben, ehe sie sich löst und scheidet sich aus der Lösung beim Erkalten in langen Prismen ab. Der Schmelzpunkt der trocknen Säure liegt bei 179°, sie ist unzersetzbar sublimirbar und bildet gut krystallisirte Salze. Das Blei-, Barium- und Silbersalz derselben sind noch löslich in Wasser und lassen sich daraus umkrystallisiren.

Eine Silberbestimmung des Silbersalzes, sowie eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung der reinen Säure stellen dieselbe als Dinitrobenzoensäure fest.

*) Körner, Compt. rend. 69, 475.

**) Beilstein und Kuhlberg, diese Ber. 1870, 98.

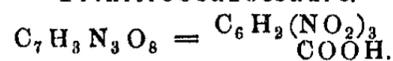
Um die so erhaltene Dinitrobenzoesäure mit der schon bekannten Dinitrobenzoesäure aus Benzoesäure vergleichen zu können, haben wir reine, bei 127° schmelzende Nitrobenzoesäure, welche wir der Güte des Hrn. Dr. Sell verdanken, durch längeres Erhitzen mit einem Gemenge von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure höher nitrirt. Durch Verdünnen des erkalteten Gemisches mit Wasser entsteht nach einiger Zeit eine Ausscheidung glänzender Krystalle, welche sich vermehrt, wenn man die im Ueberschuss vorhandene Salpeter- und Schwefelsäure theilweise durch kohlensaures Natron abstumpft; auch durch Ausschütteln mit Aether lassen sich aus der sauren Lösung weitere Mengen der Säure gewinnen.

Die so dargestellte Säure löst sich fast nicht in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser und leicht in Alkohol; aus Wasser krystallisirt sie in glänzenden Blättchen, welche trocken bei 202° schmelzen, aber schon vor dem Schmelzen anfangen zu sublimiren. Das Silber- und Bleisalz der Säure sind schwer löslich, ihr Ammoniaksalz krystallisirt gut. Sie stimmt daher in allen ihren Eigenschaften mit der von Cahours*) beschriebenen Dinitrobenzoesäure überein; nur der Schmelzpunkt ist auffallend, da dieser nach Cahours bei niedrigerer Temperatur liegen soll. Der Sicherheit wegen wurde noch ein Silbersalz dargestellt.

Die Silberbestimmung in diesem Salze gab gute Zahlen.

Nach den im Vorstehenden beschriebenen Eigenschaften sind die beiden auf verschiedene Weise dargestellten Dinitrobenzoesäuren nur isomer und nicht identisch.

Trinitrobenzoesäure.



Durch zwei Wochen lang fortgesetztes Digeriren von Trinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure bei 100° in zugeschmolzenen Glasröhren ist es uns gelungen, auch dieses theilweise zu oxydiren.

Nachdem das unveränderte Trinitrotoluol durch Fällen mit Wasser und Filtriren entfernt ist, krystallisirt aus dem Filtrat nach dem Eindampfen eine Säure in wohl ausgebildeten, grossen, prismatischen Krystallen, welche nach dem für die Darstellung von Dinitrobenzoesäure aus Dinitrotoluol beschriebenen Verfahren weiter gereinigt werden kann. Die reine Säure schmilzt trocken bei 190° und ist unzersetzt sublimirbar. Sie bildet ein krystallisirtes Ammoniaksalz, das in röthlich erscheinenden Blättchen krystallisirtes Silbersalz ist schwer löslich in Wasser, kann aber daraus umkrystallisirt werden. Wird die freie Säure mit einem Ueberschuss von Alkali und namentlich von Ammoniak erhitzt, so wird sie zuerst roth und zersetzt sich darauf.

*) Cahours, Jahresberichte 1847—48, 533.

Die von dem Silbersalz der Säure gemachte Silberbestimmung gab genau die Zahl für trinitrobenzoesaures Silber.

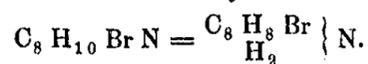
Wir beabsichtigen, die Trinitrobenzoesäure einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

88. B. Genz: Beiträge zur Kenntniss der Xylidinderivate.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XLVI., vorgetragen von
Hrn. Krämer)

In einer früheren Sitzung*) der Chemischen Gesellschaft habe ich mir erlaubt, einige Resultate mitzuthellen, die ich in der Xylidinreihe erhalten hatte. Nur vorübergehend habe ich damals die Bildung von Bromxylidin erwähnt, da ich noch mit der Analyse des Körpers und mit dem Studium seiner Eigenschaften beschäftigt war. Einige ausführlicheren Angaben über diese Base lasse ich heute noch die Beschreibung verschiedener anderer Xylidinderivate folgen.

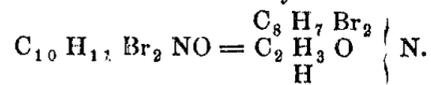
Monobromxylidin.



Ein im Kleinen angestellter Versuch, die Base direct durch Behandlung von Xylidin mit Brom zu gewinnen, gelang nicht. Ich ging daher bei ihrer Darstellung von dem Monobromacetylidid aus, das ich nach dem von Mills für die Erzeugung von Bromanilin eingehaltenem Verfahren mit Natronlauge der Destillation unterwarf. Im Destillat schied sich eine schwere ölige Substanz aus, die allmählig fest wurde. Enthält das Monobromacetylidid eine Beimengung von Bibromacetylidid, dessen Gewinnungsmethode weiter unten angeführt werden wird, so bildet sich gleichzeitig neben dem Monobromxylidin die Bibrombase. Zur Trennung der beiden Körper behandelt man die fest gewordene Substanz mit Salzsäure, dampft zur Trockne, und zieht den Rückstand mit heissem Wasser aus. Das salzsaure Salz des Monobromxylidins geht in Lösung über und aus dieser kann durch Ammoniak die Base gefällt werden, während die Bibrombase, welche beim Eindampfen ihre Salzsäure verloren hat, in der heissen Flüssigkeit ungelöst zurückbleibt. Das Bromxylidin löst sich nicht in kaltem, sehr wenig in siedendem Wasser. Alkohol wie Aether lösen es mit Leichtigkeit. Aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser krystallisirt es in kleinen weissen mikroskopischen Nadeln, die bei 96—97° C. schmelzen. Das salzsaure Salz krystallisirt in schönen weissen Nadeln. Durch Platinchlorid entsteht in der Lösung des salzsauren Salzes sofort ein hellgelber krystallinischer Niederschlag des Platindoppelsalzes.

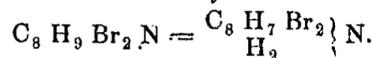
*) Genz, Berichte 1868, 686.

Aceto-Bibromxyloidid.



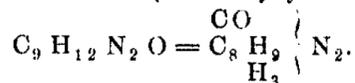
Wird in Wasser suspendirtes Acetoxylidid mit der berechneten Menge Bromwasser geschüttelt, so erhält man einen Niederschlag von Aceto-Bibromxyloidid, welcher in Wasser unlöslich, aus Alkohol durch Umkrystallisiren in weissen glänzenden Krystallen gewonnen wird.

Bibromxyloidin.



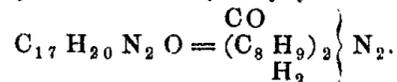
Aceto-Bibromxyloidid mit Kalilauge der Destillation unterworfen, liefert neben essigsaurem Kalium Bibromxyloidin. Zur Trennung von Monobromxyloidin benutzt man das Verhalten dieser beiden Körper gegen Salzsäure, wie es oben bei der Beschreibung der Reinigung des Monobromxyloidins angegeben ist. Die Bibrombase wird selbst von siedendem Wasser sehr wenig gelöst, aus Alkohol krystallisirt sie in glatten Nadeln. Das salzsaure Salz verliert beim Kochen mit Wasser seine Säure unter Abscheidung der Base.

Xylylcarbamid. (Monoxylylharnstoff.)



Zur Darstellung der dem Monophenylharnstoffe homologen Verbindung wurde eine verdünnte heiss filtrirte Lösung von schwefelsaurem Xylidin mit einer frisch bereiteten Lösung von cyansaurem Kalium versetzt. Sofort trübte sich die Flüssigkeit und während des Erkaltens schied sich ein weisslicher Niederschlag aus. Derselbe wurde durch Auswaschen mit lauwarmem Wasser vom schwefelsauren Kalium befreit und aus heissem Alkohol ein- bis zweimal umkrystallisirt. So dargestellt, ist der Monoxylylharnstoff in kaltem Wasser unlöslich, in heissem schwerlöslich. Aus Alkohol krystallisirt er in weissen Nadeln, die bei 186° schmelzen.

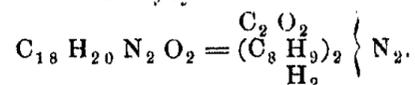
Dixylylcarbamid. (Dixylylharnstoff.)



Ich habe diese Verbindung nach dem Verfahren dargestellt, welches von Hrn. Baeyer für die Gewinnung des Diphenylharnstoffs vorgeschlagen worden ist, nämlich durch Behandlung von normalem Harnstoff mit Xylidin. Erhitzt man auf dem Sandbade in einem Kolben Harnstoff mit dem dreifachen Gewichte trocknen Xylidins, so entsteht unter reichlicher Entwicklung von Ammoniak eine bräunliche Masse, die bei höherer Temperatur flüssig wird. Zerbricht man die Masse nach dem

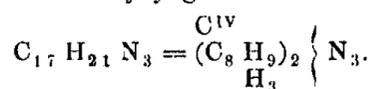
Erkalten, so zeigt sie sich im Innern von deutlichen Nadeln durchsetzt. In kaltem wie in heissem Wasser ist der neugebildete Körper unlöslich, aber auch siedender Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether und Essigsäure vermögen ihn nur schwer zu lösen. Durch Sublimation lässt sich indessen der reine Harnstoff daraus darstellen. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt bildet er schneeweisse, verfilzte Nadeln, die bei 250° noch nicht schmelzen.

Dixylyloxamid.



Wird oxalsaures Xylidin längere Zeit annähernd bis zum Siedepunkt des Xylidins erhitzt, so beobachtet man neben mit Xylidin beladenen Wasserdämpfen Entwicklung von Kohlensäure und zuletzt von Kohlenoxyd. Der krystallinisch erstarrende Rückstand, der, den Ermittlungen in der Phenylreihe analog neben Dixylyloxamid wahrscheinlich etwas Formylxylidid enthält, wird mit kaltem Wasser behandelt, in dem sich eine kleine Menge nicht näher untersuchter Substanz löst. Das nichtgelöste Dixylyloxamid wird durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt. Der Körper krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, die in Wasser unlöslich sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei 204° C.

Dixylylguanidin.



In meiner ersten Mittheilung habe ich angeführt, dass, analog dem in der Phenylreihe beobachteten Verhalten, bei Einwirkung von trockenem, gasförmigem Chloreyan auf trocknes Xylidin Dixylylguanidin entsteht. Hr. Prof. Hofmann hat nachgewiesen, dass eine dem Diphenylguanidin isomere Base durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Sulfocarbanylid mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit bei Gegenwart von Bleioxyd sich bildet. In ähnlicher Weise habe ich nun eine alkoholische Lösung von Sulfocarbanylid, alkoholische Ammoniakflüssigkeit und Bleioxyd auf einander wirken lassen. Die Entschwefelung des Sulfocarbanylids beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur und ist beim Erhitzen schnell vollendet. Nach vollständiger Entschwefelung befreit man die Flüssigkeit vom gebildeten Schwefelblei, engt dieselbe ein und gewinnt schliesslich eine harzartige Masse, die in Wasser unlöslich ist. In verdünnter Salzsäure dagegen löst sich dieselbe fast vollständig auf. Aus der salzsauren Lösung fällt auf Zusatz eines Alkalis ein weisser, flockiger Niederschlag, der aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser umkrystallisirt wird. Die so erhaltene Base krystallisirt in weissen Nadeln. Zur Entscheidung der Frage,

ob der Körper, dessen Platinsalz analysirt wurde, identisch oder isomer ist mit dem Dixylylguanidin, das ich früher durch Einwirkung von Chlorcyan auf Xylidin erhalten hatte, habe ich eine vergleichende Untersuchung der nach beiden Methoden dargestellten Basen vorgenommen, ähnlich derjenigen, welche Hr. Prof. Hofmann bei der Beschreibung des α - und β -Diphenylguanidins angeführt hat. Ich muss jedoch zur Zeit diese Frage noch unentschieden lassen. Um zu einer definitiven Ansicht zu gelangen, ist es nöthig grössere Mengen von beiden Körpern zu bereiten.

Zum Schlusse erwähne ich noch, dass ich durch Behandlung von Acetoxylidid mit Salpetersäure Nitroacetoxylidid, das in kleinen gelblichen Nadeln krystallisirt, erhalten habe, Aus demselben habe ich versucht, durch Behandlung mit Kalilauge die Nitrobase darzustellen. Ueber beide Verbindungen hoffe ich der Gesellschaft eine spätere Mittheilung zu machen.

60. F. Rüdorff: Krystalle von Ammoniumbicarbonat aus dem Leuchtgas.

(Vorgetragen vom Verf.)

Auf einer hiesigen Gasanstalt haben sich in einem Reinigungsgefäss auf der Reinigungsmasse (Raseneisenstein mit Sägespänen) Krystalle gebildet von etwa 4 bis 6 Mm. Durchmesser. Dieselben sind sehr glänzende, durchsichtige, kurze rhombische Prismen und bestehen nur aus Ammoniak, Kohlensäure und Wasser, verwittern beim Liegen an trockner Luft und werden trübe und undurchsichtig. Zur quantitativen Analyse wurde eine abgewogene Menge in Normal-schwefelsäure gelöst und die Kohlensäure durch Normalnatronlösung zurücktitrirt. In 3 Versuchen erhielt ich 21,35, 21,58 und 21,50 pCt. Ammoniak. Dieser Ammoniakgehalt entspricht der Formel NH_4HCO_3 , welche 21,52 pCt. Ammoniak verlangt.

Die Krystalle stimmen mit den von H. Rose und Deville beschriebenen, auf nassem Wege erhaltenen überein. Nach Schrötter (Ber. d. Wien. Acad., Bd. 44, S. 33) wurden solche Krystalle in Wien in einer Gasleitungsröhre beobachtet, so dass hier der zweite Fall der Bildung dieser Verbindung unter ähnlichen Umständen vorliegt. Die Krystalle dürften wohl geeignet sein, Interesse zu erregen, da es H. Rose und Deville nicht gelungen ist, dieselben auf trockenem Wege herzustellen.

70. F. Hoppe-Seyler: Ueber die Zersetzungsprodukte des Hämoglobin.

(Eingegangen am 2. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Als ich vor mehreren Jahren die von Leydig, Reichert, Kölliker, Funke, Kunde u. A. beobachteten Blutkrystalle entgegen der bis dahin geltenden Ansicht als den Farbstoff der Blutarten characterisirte und die Spectralerscheinungen beschrieb, welche diese Stoffe in festem Zustande sowie in Lösungen zeigen, habe ich angegeben, dass diese Körper durch Säuren, Alkalien und manche andere Reagentien, welche Eiweissstoffe zu verändern im Stande sind, zu Eiweissstoffen und einem damals noch nicht isolirten und wenig bekannten Farbstoff, Hämatin, gespalten wurden. Viele Physiologen haben die von mir angegebenen Versuche wiederholt und meine Anschauung adoptirt, ich habe mich jetzt aber überzeugt, dass dieselbe nicht ganz richtig ist, dass vielmehr neben den Eiweissstoffen ein purpurrother Farbstoff entsteht bei dieser Spaltung, welcher besonders in alkalischer Lösung mit grosser Begierde Sauerstoff aufnimmt und sich in Hämatin verwandelt. Die krystallisirten Blutfarbstoffe enthalten lose gebundenen Sauerstoff, wie ich vor längerer Zeit nachgewiesen habe, der sich ohne Zerstörung des Blutfarbstoffs durch CO (nach L. Hermann auch durch NO und nach O. Liebreich durch C_2H_2) vertreten lässt. Durch Einwirkung reducirender Agentien, selbst durch Sauerstoffvacuum, z. B. einen Strom eines indifferenten Gases, durch die Lösung geleitet, kann der Sauerstoff leicht entfernt werden und man erhält einen purpurrothen Farbstoff, der das venöse Blut characterisirt (ob schon er nicht allein darin enthalten ist), und dessen Spectralerscheinungen von Stokes vorzüglich geschildert sind.

Zerlegt man den arteriellen Blutfarbstoff, den ich Oxyhämoglobin genannt habe, mit Säuren und Alkalien, so entstehen neben Eiweissstoffen und Hämatin Spuren fetter flüchtiger Säuren und amorpher unbekannter stickstoffhaltiger Substanzen; Sauerstoff wird dabei nicht frei. Es schien sehr wahrscheinlich, dass die Bildung dieser Stoffe durch eine Oxydation veranlasst sei, welche bei der Spaltung des Oxyhämoglobins einträte, ich finde aber jetzt, dass man das Hämatin selbst als ein solches Oxydationsproduct betrachten muss.

Zur Untersuchung des vom lose gebundenen Sauerstoff befreiten Hämoglobins hinsichtlich seiner Spaltung bei Abwesenheit von Sauerstoff, wurde reines Wasserstoffgas oder Kohlensäure durch einen Kugelapparat geleitet, der zwei Abtheilungen hatte. In der ersten Abtheilung befand sich Alkohol, der entweder mit Schwefelsäure angesäuert oder durch ein wenig Aetzkali alkalisch gemacht war, in der zweiten Abtheilung eine Lösung von Blutfarbstoff aus Hundeblood oder ganz frisches defibrinirtes Rindsblut. Das Gas wurde continuirlich

durch beide Flüssigkeiten im langsamen Strome hindurchgeleitet, und mindestens eine Stunde noch, nachdem mit dem Spectralapparate bereits keine Spur von Oxyhämoglobin mehr in der Lösung zu entdecken war. Dann wurden beide Enden des Kugelapparats zugeschmolzen, durch Umkehren desselben beide Flüssigkeiten gemischt und bei Anwendung von angesäuertem Alkohol im Wasserbade mässig erwärmt. Die erhaltene Flüssigkeit zeigte stets eine schöne purpurrothe Farbe, der Eiweissniederschlag war bei Anwendung von säurehaltigem Alkohol fast farblos, bei Anwendung von Alkali dagegen hell purpurroth. Bei Anwendung von Alkohol, der einige Zeit über gepulvertem kohlensauren Kali gestanden hatte, blieb die Lösung auch nach dem Erwärmen farblos. In den verschlossenen Kugelapparaten können diese Lösungen beliebig lange ohne sichtbare Veränderung aufbewahrt und sehr bequem im Sonnenspectrum untersucht werden. Die saure alkoholische Lösung zeigte im Spectrum des Sonnenlichtes zwei schmale Absorptionsstreifen zwischen den Linien C und D und einen breiteren, stärkeren ungefähr in der Mitte zwischen D und E, diffuse Absorption zwischen b und F. Die alkalische Lösung zeigte gleichfalls vier Absorptionsbänder, nämlich ein schwaches vor D, ein sehr starkes, scharfes in der Mitte zwischen D und E, ein drittes auf E bis b, ein breites schlechtbegrenztes endlich, welches fast den ganzen Raum von b bis F einnahm und nur bei b etwas Licht frei liess. Wurden die Kugelapparate geöffnet, so trat in der alkalischen Lösung augenblicklich, in der sauren allmählig Veränderung der Farbe ein, dieselbe wurde dunkler, bräunlicher und die Lösungen gaben nach dem Schütteln mit Luft oder Filtriren die bekannten Spectralerscheinungen des Hämatin. Wegen der grossen Veränderlichkeit dieses Farbstoffs ist es mir noch nicht gelungen, ihn zu isoliren, doch hoffe ich, dass mir dies bald mit der weniger veränderlichen sauren Lösung gelingen wird.

Es liegt hier die Vermuthung sehr nahe, dass dieser purpurrothe Körper, welcher ohne Reduction durch einfache Spaltung des Hämoglobin entsteht, mit dem reducirten Hämatin, dessen Spectralerscheinungen Stokes entdeckt und vortrefflich geschildert hat, identisch sei, ich glaube jedoch, dass dies nicht der Fall ist. Einmal sind nämlich die Spectralerscheinungen beider Körper nicht in hinreichender Uebereinstimmung (freilich kennt man von dem Stokes'schen reducirten Hämatin nur die Absorptionen alkalischer verdünnter Lösung, so viel ich weiss, und da man diesen Körper in concentrirter Lösung nicht wohl erhält, ist es mir noch nicht gelungen, saure alkoholische Lösung davon darzustellen) und ferner giebt das reducirte Hämatin von Stokes beim Schütteln mit Luft nicht Hämatin.

Es hat den Anschein, als müsse man über diesen Punkt sich leicht Entscheidung verschaffen können, aber so wenig Schwierigkeit es macht, in sehr verdünnter Lösung im Probirglase das reducirte Hämatin

gut zu erhalten, so misslich ist es in grösserem Maassstabe diese Darstellung auszuführen, obwohl die Darstellung purpurfarbiger Reductionsproducte des Hämatin leicht und ziemlich schnell gelingt.

Zur Reduction des Hämatin habe ich ausser dem wenig brauchbaren Schwefelwasserstoff besonders Natriumamalgam, Zinkstaub und Natronlauge, Zinn und Salzsäure benutzt. Die Lösungen des Hämatin sind stets verdünnt anzuwenden, besonders saure, da sich sonst harzige Körper abscheiden und bedeutenden Verlust veranlassen. Alle Stoffe, die ich erhielt, waren rothe oder braune Farbstoffe; durch Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht in kurzer Zeit ein purpurfarbiger, durch Wasser braun fällbarer Körper, der schöne Absorptionserscheinungen noch bei sehr grosser Verdünnung seiner Lösungen zeigt, aber keines der erhaltenen Producte war in völliger Uebereinstimmung mit dem aus dem Hämoglobin durch Spaltung erhaltenen Körper, den ich vorläufig als Hämochromogen im Allgemeinen bezeichnen möchte.

Bei der Bildung von Hämatin aus diesem Hämochromogen scheint directe Addition von Sauerstoff einzutreten, wie bei der Bildung des Oxyhämoglobin aus dem Hämoglobin, durch die Einwirkung reducirender Stoffe wird aber kein Sauerstoff aus dem Hämatin abgetrennt, sondern Wasserstoff aufgenommen. In den Reductionsproducten, die ich bis jetzt untersucht habe, ist der Sauerstoffgehalt im Verhältniss zum Kohlenstoff nie geringer, sogar wenn Eisen austrat grösser als im Hämatin, und dieser Austritt von Eisen aus dem Hämatin findet bei Einwirkung reducirender Substanzen leicht statt, während (mit Ausnahme der concentrirten Schwefelsäure) weder eine starke Säure noch die concentrirteste Kalilauge das Hämatin im Sieden zu zerstören vermögen. Lösungen vom Hämatin in überschüssiger Kalilauge abgedampft, geben völlige Abscheidung des Hämatin und nun kann eingedampft werden bis das Ganze beim Erkalten zur festen Masse erstarrt, ohne dass das Hämatin grösstentheils verändert wird. Concentrirte Schwefelsäure löst Hämatin wie bekannt und liefert beim Zusatz von Wasser einen in Wasser wenig löslichen, dem Hämatin sehr ähnlich aussehenden eisenfreien Körper, welcher die Zusammensetzung $C_{34}H_{36}N_4O_6$ oder $C_{17}H_{18}N_2O_3$ zu haben scheint, während das Hämatin $C_{34}H_{34}N_4FeO_5$ enthält. Durch Behandlung mit Zink und Natronlauge erhielt ich aus beiden ein Reductionsproduct, welches die Zusammensetzung $C_{34}H_{38}N_4O_6$ zu haben scheint. Ich bin mit der Untersuchung dieser Körper noch beschäftigt. Farbstoffe durch Oxydation von Hämatin zu bilden gelang nicht, das Hämatin oxydirt sich überhaupt schwer und wird durch kräftige Oxydationsmittel zerstört; Salpetersäure liefert Oxalsäure und gelbe harzige Stoffe.

Der von mir früher Methämoglobin genannte Körper, in welchen sich beim Stehen das Oxyhämoglobin in wässriger Lösung bei ge-

wöhnlicher Temperatur bald umsetzt, liefert auch bei Abwesenheit von Sauerstoff durch Einwirkung von saurem Alkohol Hämatin.

Ich erwähne endlich, dass man nicht wohl daran denken kann, dass bei der Spaltung des Hämoglobin unter Bildung des Hämochromogen eine Reduction stattfindet, sobald Kohlensäure zur Entfernung des Sauerstoff und schwefelsäurehaltiger Alkohol zur Spaltung verwendet ist; ich kann vielmehr nur in der Weise den Process ansehen, dass im Hämoglobin der Atomencomplex des Hämochromogen enthalten ist, dass dieser dem Hämoglobulin die Fähigkeit ertheilt, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, aber zunächst nur in lockerer Verbindung, so lange Wasser vorhanden ist; Sauerstoffvacuum trennt diesen Sauerstoff wieder ab, bei der Bildung des Oxyhämoglobin entsteht somit kein Körper, welcher den Atomencomplex des Hämatin enthält, obwohl die Neigung besteht, den Sauerstoff in diese festere Verbindung überzuführen, denn schnell verwandelt sich bei warmer Temperatur das Oxyhämoglobin in Methämoglobin.

Vielleicht beruht die Bildung des Indigo aus Indican auf einem ähnlichen Vorgange als die Entsehung des Hämatin aus dem Hämoglobin.

71. O. Hesse: Ueber das Paricin.

(Eingegangen am 8. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wiebelhaus.)

Das Paricin wurde 1845 von Winkler in einer aus Pará importirten Chinarinde aufgefunden, welche nach Howard von *Cinchona lutea* gesammelt wird, einer Pflanze, die in Huanuco wegen des rauhen Anfühlens ihrer Blätter „Kuhzunge“ (*Lengua de vacca*) genannt wird. Weidenbusch führte eine Analyse von diesem amorphen Alkaloid aus, die nahezu die procentische Zusammensetzung des Aricins ergab, in Folge dessen Gerhard t behauptete, dass das Paricin nichts weiter als amorphes Aricin sein möchte. Später (1865) kam Winkler gelegentlich der Untersuchung von *Cortex Chinae pallida* nochmals auf diesen Gegenstand zurück und verglich namentlich das Paricin mit dem Bebirin, weil letzteres die Eigenschaft aus seinen Lösungen durch Salpetersäure gefällt zu werden, ebenfalls besitzt. Winkler fand nun, dass beide Alkaloide die grösste Uebereinstimmung in ihrem chemischen Verhalten gegen die in Anwendung gebrachten Reagentien zeigten und glaubt deshalb annehmen zu können, dass die Identität beider Basen später auch durch das Resultat der Elementaranalyse erwiesen werde. Gestützt auf diese Versuche nimmt Flückiger*) nicht nur die Identität von Paricin mit Bebirin (Buxin oder Pelosin) an,

*) *Archiv der Pharmacie*, CXLI, 97.

sondern vermuthet auch, dass das Paricin vielleicht in allen China-
rinden vorkomme. Um es aus dem Gemenge der betreffenden Basen
abzuscheiden, soll man nach F. A. Flückiger die schwerlöslichen
Jodverbindungen jener Basen darstellen und die darin enthaltenen
Alkaloide, Conchinin und Paricin, mittelst Aether trennen, da das
vermeintliche Paricin 13 Aether zur Lösung brauche, während sich
das Conchinin in Aether kaum löse (bei 20° C. in 22 Theilen!)

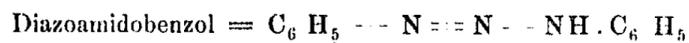
Es ist jetzt nicht meine Absicht, zu untersuchen, ob die ange-
führte Methode zur Nachweisung von Paricin sich eigene oder nicht,
sondern vielmehr den Nachweis zu liefern, dass das fragliche Alkaloid
nicht in den zur Chininfabrikation verwendeten Rinden vorkommt.
Ich habe deshalb schon vor acht Jahren darauf bezügliche Versuche
ausgeführt und seitdem diesen Gegenstand nie aus dem Auge ver-
loren, aber es ist mir bis dato nicht möglich gewesen, nur die ge-
ringste Spur Paricin in diesen Rinden nachzuweisen. In allen Fällen
wurden die in Aether leicht löslichen Alkaloide [nach Beseitigung des
Chinins und Chinidins mittelst Weinsäure] der Prüfung unterzogen,
so zwar, dass die schwefelsaure Lösung dieser Basen mit concentrirter
Salpetersäure vermischt wurde, wodurch aber niemals eine Fällung
oder auch nur Trübung resultirte. Wenn Paricin vorhanden gewesen
wäre, so hätte es auf solche Weise gefunden werden müssen.

Das Paricin ist aber auch nicht identisch mit dem Pelosin, da
letzteres, wie Flückiger gefunden hat, den Lichtstrahl nach rechts
ablenkt, während das Paricin, nach früheren Versuchen von de Vry,
optisch unwirksam ist. Wir sind also genöthigt, das Paricin bis auf
weiteres als ein besonderes Chinaalkaloïd zu betrachten, das sich von
diesen Stoffen durch seine Fällbarkeit durch conc. Salpetersäure vor-
theilhaft unterscheidet.

72. Aug. Kekulé und Coloman Hidegh: Beiträge zur Kenntniss der Azoverbindungen.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn, eingegangen
am 14. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

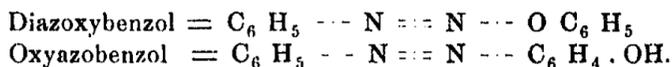
Das Diazoamidobenzol besitzt bekanntlich die Eigenschaft, sich
bei Einwirkung selbst geringer Mengen reinen Anilinsalzes in das
isomere Amidoazobenzol umzuwandeln.



Dabei löst sich das mit der Diazogruppe durch $\frac{\text{N}}{\text{N}}$ -Bindung ver-

eingte Amidobenzol (Anilin) los, während das einwirkende Anilin durch $\frac{C}{N}$ -Bindung sich mit der Diazogruppe vereinigt. Schon vor vier Jahren, als der Eine von uns diese Umwandlung beobachtete, hatte er versucht, die Amidogruppe des so erzeugten Amidoazobenzols durch Wasserstoff zu ersetzen, um auf diese Weise von den Diazoverbindungen zu normalen Azoverbindungen zu gelangen. Er hatte weiter einige Versuche in der Absicht angestellt, diesen Amidoverbindungen analoge Oxyderivate darzustellen.

Durch Einwirkung von Phenol auf Diazobenzol sollte ein dem Diazoamidobenzol analoges Diazooxybenzol entstehen; dieses könnte sich durch eine Art molecularer Umlagerung in das isomere Oxyazobenzol verwandeln.



Diese letztere Verbindung sollte durch Einführung von Cl an die Stelle von OH ein Chlorazobenzol liefern, welches durch Rückwärts-substitution normales Azobenzol erzeugen müsste.

Die damals begonnenen Versuche sind äusserer Verhältnisse wegen nicht fortgesetzt worden. Wir haben den Gegenstand jetzt wieder aufgegriffen und obgleich unsere Untersuchung noch nicht zum Abschluss gekommen ist, so wollen wir die bis jetzt gewonnenen Resultate doch einstweilen mittheilen, da Hr. Klemm angiebt, dass er Hr. Hofmeister veranlasst habe, die Einwirkung von Phenol auf schwefelsaures Diazobenzol zu studiren. Hr. Hofmeister könnte nämlich auf den Gedanken kommen, das Phenol durch Phenolkali zu ersetzen und er würde so eine von den Substanzen erhalten, die von uns bereits untersucht sind.

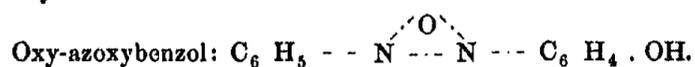
Eine einfache Betrachtung zeigt, dass eine glatte Reaction in dem von uns gewünschten Sinn nur erwartet werden kann, wenn man statt des Phenols ein Phenolsalz auf eine Säureverbindung des Diazobenzol's einwirken lässt.

Trägt man reines salpetersaures Diazobenzol in eine wässrige Lösung von reinem Phenolkali, so scheidet sich allmählich und ohne Gasentwicklung ein braunes Harz aus, welches bald krystallinisch erstarrt. Die so gebildete Substanz stimmt in allen Eigenschaften mit dem Körper überein, welchen Griess als Phenoldiazobenzol bezeichnet und den er neben Phenolbidiazobenzol erhielt, als er auf eine wässrige Lösung von salpetersaurem Diazobenzol kohlen-sauren Baryt einwirken liess. Man sieht in der That leicht, dass das von Griess beobachtete Product durch dieselbe Reaction erzeugt wurde, welche wir darauf in Anwendung brachten. Die Analyse gab C = 71,92. H = 5,48. N = 14,00; die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ verlangt C = 72,72. H = 5,05. N = 14,14.

Die Beständigkeit und die Eigenschaften der Verbindung machen es wahrscheinlich, dass sie nicht das dem Diazoamidobenzol analoge Diazoxybenzol, sondern vielmehr das durch schon stattgefundene Umwandlung erzeugte Oxyazobenzol ist.

Bringt man das Oxyazobenzol mit fünffach Chlorphosphor zusammen, so findet in der Kälte keine Einwirkung statt; bei etwa 100° entweicht unter Aufschäumen Salzsäure und es bildet sich ein rothbraunes Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das Product wurde mit Wasser behandelt und dann aus siedendem Alkohol unkrystallisirt. Man erhielt so lange orangegelbe Nadeln, die sich im Wasser kaum und selbst in siedendem Alkohol wenig lösen.

Die so dargestellte Substanz enthält kein Chlor; die Analyse führt zu der Formel: $C_{12}H_{10}N_2O_2$. (Gefunden: C = 67,70, H = 4,61, N = 13,63; berechnet C = 67,28, H = 4,67, N = 13,08). Es erscheint auf den ersten Blick schwer, sich von der Constitution und Bildung dieses Körpers Rechenschaft zu geben, wir glauben ihn als Oxyazoxybenzol ansehen zu sollen.



Die Natur des Zwischenproductes, welches die Umwandlung des Oxyazobenzols in Oxy-azoxybenzols vermittelt, haben wir noch nicht festgestellt.

Wir sind mit der Fortsetzung dieser Versuche beschäftigt und wollen nur noch erwähnen, dass wir durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxy-azoxybenzol einen in gelblichen Nadeln krystallisirenden Körper erhalten haben, der aller Wahrscheinlichkeit nach Oxyhydrazobenzol ist.

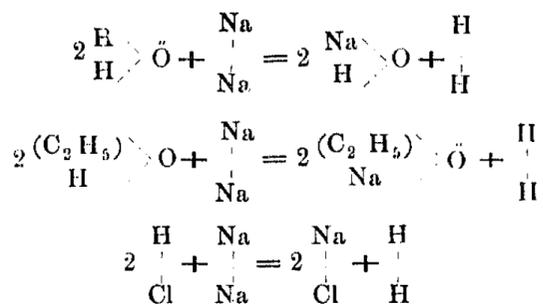
73. O. P. Köhler: Ueber die Werthigkeit des Natriums.

(Eingegangen am 14. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer Correspondenz aus London (Gerstl, diese Ber. III S. 102) wird eine neuere Arbeit Wanklyn's, durch welche er die Dreiwerthigkeit des Natriums nachzuweisen sucht, besprochen.

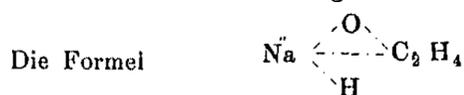
Trotz der Unsicherheit über die Atomicität der Alkalimetalle, welche wegen mangelnder Gasvolumengewichtsbestimmungen noch herrscht, hat man doch diese Metalle ganz allgemein bisher für einwerthig gehalten. In der That geben die auf Grund dieser Annahme aufgestellten Gleichungen in einfachster und elegantester Weise Rechenschaft über die stattfindenden Reactionen. Als Beispiele mögen die bekannten Gleichungen, welche die Zersetzung des Wassers, des Al-

kohols und der Salzsäure durch Natrium darstellen, hier angeführt werden:



Ehe wir diese durch ihre Einfachheit und Klarheit bestechenden Gleichungen gegen complicirtere, weniger übersichtliche vertauschen, ist es wohl am Platz, zu untersuchen, ob die von Hrn. Wanklyn angeführten Thatsachen mit Nothwendigkeit eine Aenderung in der Werthigkeit des Natriums verlangen und ob diese veränderte Werthigkeit mit den übrigen vom Natrium bekannten Thatsachen harmonirt.

Die Verbindung des Natriumäthyls mit Zinkäthyl ist nur im krystallisirten Zustande bekannt und kann also ihre Entstehung eben so gut der Anziehung geschlossener Moleküle verdanken, wie die wasserhaltigen Krystalle und die krystallisirten Verbindungen mancher Salze mit Alkohol. Wenn durch diese Hypothese auch die Erscheinung nicht vollständig erklärt ist, so ist sie doch einem allgemeinen Gesichtspunkte untergeordnet und kann somit nicht mehr als Stütze für eine nur auf das Natrium Bezug habende Ansicht gelten.



für Natriumäthylat (worüber in der Corresp. mehrfach irrthümlich Natriumäthylgebraucht war), verdeckt ganz die Analogie zwischen diesem Körper und dem Natriumhydroxyd, dem Hr. Wanklyn die Formel

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{Na} \cdots \text{H} \end{array}$ gibt (S. 103). Ebenso wenig ist in der Formel die nahe Beziehung des Natriumäthylats zum Alkohol zu erkennen, da sie an Stelle des Radicals $\text{C}_2 \text{H}_5$ das Radical des Glycols $\text{C}_2 \text{H}_4$ enthält.

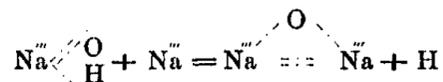
Die Formeln, welche für die unorganischen Verbindungen des Natriums aufgestellt werden, lassen sich nur schwer mit den Eigenschaften dieser Körper in Einklang bringen und sprechen daher eher gegen, als für die Dreiwerthigkeit des Natriums.

Wenn die Energie, welche das Aetznatron in allen Reactionen zeigt, auf der Anwesenheit von Natriumwasserstoff beruhte, so wäre zu erwarten, dass es sich als eines der kräftigsten Reductionsmittel erwiese, während es in Wirklichkeit doch nur sehr stark basische

Eigenschaften zeigt. Dass übrigens auch Verbindungen vom Typus $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$ recht kräftige Basen sein können und nicht eben, wie der Alkohol „ziemlich indifferent“ zu sein brauchen, beweisen die organischen Ammonium- und Phosphoniumbasen zur Genüge.

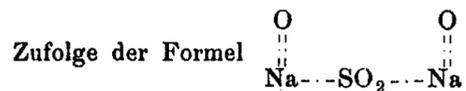
Die grosse Wärmemenge, welche bei der Zersetzung des Wassers durch Natrium frei wird, kann ebenfalls nicht zur Unterstützung der Formel $\text{Na} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$ geltend gemacht werden. Erst nach theoretischer Berechnung des Wärmeeffectes mit Zugrundelegung der einen oder der anderen Anschauung über die Zersetzung des Wassers durch Natrium und nach Vergleichung der berechneten Zahlenwerthe mit dem wirklich beobachteten kann von letzterem ein Aufschluss über die Constitution des Aetznatron erwartet werden.

Eine andere Schwierigkeit bietet die Formel $\text{Na} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$ bei der Bildung von Natriumoxyd (über welches unten noch weiter gesprochen werden wird) durch Einwirkung von Natrium auf Natriumhydroxyd. Nach Wanklyn's Formeln würde dieser Vorgang durch die Gleichung:



auszudrücken sein. Nun ist nicht einzusehen, weshalb der Sauerstoff, der schon im Natriumhydroxyd mit seinen beiden Anziehungseinheiten an Natrium gebunden ist, dieses zum Theil verlassen soll, um sich mit einem andern Atom desselben Elementes zu verbinden. Zur Erklärung dieses Umstandes müsste man die immerhin etwas gewagte Hypothese aufstellen, dass die drei Anziehungseinheiten des Natriums verschiedene Stellen in der chemischen Spannungsreihe einnehmen.

Auf eben so grosse Schwierigkeiten, wie beim Natriumhydroxyd, stossen wir, wenn wir die der Dreiwerthigkeitstheorie entsprechenden Formeln der Natronsalze mit den Formeln anderer Salze vergleichen.



für schwefelsaures Natron ist es hier das dreiwerthige Natrium, welches den Sauerstoff an das Radical SO_2 fesselt, während man umgekehrt bei allen übrigen Oxysalzen annimmt, dass der Sauerstoff gewissermassen als Brücke dient zwischen Metall und Säureradical. Bei einer Wechselersetzung zwischen einem Natriumsalz und dem Salz irgend eines anderen Metalles müsste sich demnach die Structur des Salz-moleküls ganz wesentlich ändern.

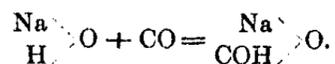
Da die Aenderung in der Werthigkeit keinen Einfluss auf die Grösse des Atomgewichtes hat, so musste Hr. Wanklyn in Ver-

bindungen, wie Chlornatrium, Natriumoxyd etc. condensirtes Natrium, d. h. Natrium mit wechselseitig gebundenen Affinitätseinheiten annehmen und demgemäss diesen Körpern eine den Subchloriden und Suboxyden anderer Metalle entsprechende Constitution zuschreiben. Die Subchloride und Suboxyde zeichnen sich aber im Allgemeinen durch die Leichtigkeit aus, mit der sie eine grössere Menge Chlor, resp. Sauerstoff aufnehmen, während das Chlornatrium unter keinen Umständen sich mit mehr Chlor verbindet. Das Natriumoxyd, welches sich noch mit Sauerstoff vereinigen kann, gibt mit demselben eine so unbeständige Verbindung, dass man sie nicht als normales Oxyd betrachten kann.

In der That bildet ja der Wasserstoff selbst, dessen Werthigkeit als Masseinheit für die der anderen Elemente dient, ein dem Natrium-superoxyd $\text{Na}_2 \text{O}_2$ vollständig entsprechendes Wasserstoffsuperoxyd $\text{H}_2 \text{O}_2$.

Die am Schluss der Correspondenz angeführte Synthese des ameisensauren Natrons (Berthelot) beweist endlich auch nichts für die neue Dreiwerthigkeitstheorie, da sie bei der Auffassung des Aetz-

natrons als $\begin{matrix} \text{Na} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}$ ebenso gut stattfinden kann:



Der Vorgang ist sogar bei beiden Auffassungen derselbe, indem der Wasserstoff des Natriumhydroxydes sich mit dem Kohlenoxyd zu Formyl vereinigt, welches dann in Verbindung mit dem vom Aetz-natron übrig bleibenden (Na O) tritt.

Schönberg, 11. März.

74. Friedrich Rochleder: Ueber einige Bestandtheile der Früchte von *Cerasus acida* Borckh.

(Eingegangen am 17. März.)

Die in den folgenden Zeilen mitgetheilten Erfahrungen schliessen sich an jene an, welche sich in den Sitzungsberichten der k. Akademie zu Wien, Bd. LIX. II. Abth. April-Heft. Jahrg. 1869 unter dem Titel: Ueber einige Bestandtheile der Blätter und Rinde von *Cerasus acida* abgedruckt finden.

Der frisch gepresste Saft von Weichseln wurde mit dem andert-halbfachen Volum von Weingeist (90 Pct. Alkoholgehalt) vermischt, filtrirt und das Filtrat mit Bleizuckerlösung versetzt. Die käsigen Flocken, welche sich ausscheiden, vermindern mit Wasser zusammengebracht, ihr Volum bedeutend und verwandeln sich in ein Haufwerk

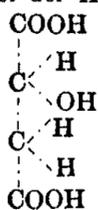
von Krystallen. Dieser krystallinische Niederschlag gibt in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, Schwefelblei und eine sauer schmeckende, farblose Flüssigkeit, die beim Verdunsten im Wasserbade einen syrupdicken Rückstand lässt, der über Schwefelsäure unter einer Glocke bald zu Krystallen erstarrt. Diese lösen sich in etwas Alkohol und Wasser enthaltendem Aether unter Zurücklassen von sehr wenig Substanz auf. Die ätherische Lösung, im Wasserbade der Destillation unterworfen, lässt einen farblosen, stark sauer schmeckenden, syrupdicken Rückstand, der im Vacuo über Schwefelsäure bald zu einer Krystallmasse erstarrt. Alle Eigenschaften sprechen dafür, dass diese Säure Aepfelsäure sei.

In der Rinde und namentlich in bedeutender Menge in den Blättern des Weichselbaumes findet sich Citronsäure, aus der die Aepfelsäure der Früchte entstanden sein muss.

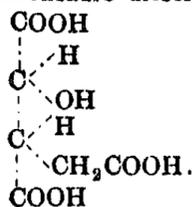
Zwischen Aepfelsäure und Citronsäure lässt sich ein einfacher Zusammenhang denken.



Schreibt man die Formel der Aepfelsäure:



so ist die Formel der Citronsäure dieser Ansicht entsprechend:



Ich habe einige Versuche über die Einwirkung der Monochlor-Essigsäure auf Aepfelsäure angestellt und werde später darüber berichten.

Vorausgesetzt, dass Citronsäure in Aepfelsäure und Oxyessigsäure zerfallen kann, würde die Letztere im Stoffwechsel wohl bald zu Essigsäure werden und wir finden ein Essigsäurederivat in den Weichseln neben der Aepfelsäure. Diese Acetylverbindung ist der rothe Farbstoff der Weichseln.

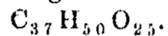
Der mit Alkohol gemischte, durch Bleizuckerlösung gefällte Saft gibt mit Bleiessig einen blauen Niederschlag. Die zuerst fallende Menge wird beseitigt. Die später fallenden Mengen werden abfiltrirt.

In dem nunmehr blauen Filtrate bringt Ammoniak anfangs einen blauen, dann grünlich blauen, später blass grünliche, zuletzt fast weisse Niederschläge hervor. Die grünlich blauen können durch Zusatz von wenig Essigsäure rein blau werden.

Die blauen Niederschläge sind Bleiverbindungen des rothen Farbstoffes. Sie lösen sich mit blutrother Farbe in Essigsäure haltendem Wasser auf. Mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure behandelt, geben sie schwefelsaures Blei und eine prachtvoll rothe Flüssigkeit, die erhitzt ein schön rothes Pulver ausscheidet.

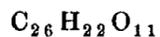
Wird die etwas Schwefelsäure enthaltende, vom schwefelsauren Blei abfiltrirte rothe Lösung mit einer hinreichenden Menge der blauen Bleiverbindung gemischt und einige Stunden in Berührung gelassen und hierauf filtrirt, so erhält man eine violette Flüssigkeit, die Auflösung des neutralen Bleisalzes des rothen Farbstoffes. Beim Verdunsten dieser Flüssigkeit im Vacuo über Schwefelsäure bleibt ein fast schwarzer Rückstand, der sich zu einem violetten Pulver zerreiben lässt, das in Wasser sich mit violetter Farbe löst. Aus dieser Lösung fällt Alkohol die Verbindung in violetten Flocken aus.

Für die bleifreie Substanz gibt dieses Salz die Formel



Dieser rothe Farbstoff spaltet sich durch die Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure in ein Kohlenhydrat und ein zweites Product, welches eine rothe Farbe besitzt und die grösste Aehnlichkeit mit dem rothen Spaltungsproducte des Kastaniengerbstoffes zeigt.

Eine Quantität des blauen, oben erwähnten Bleisalzes wurde mit verdünnter, überschüssiger Schwefelsäure behandelt, die hochrothe Flüssigkeit von dem schwefelsauren Blei abfiltrirt und über Schwefelsäure in den luftleeren Raum gebracht. Nach vierzehntägigem Verweilen wurde die rückständige, dicke, in Fäden ziehbare Masse mit Wasser behandelt. Es blieb ein rother in Wasser unlöslicher Rückstand, der durch ein Filter von der noch rothen, sauren Flüssigkeit getrennt wurde. Mit Wasser gewaschen, zuerst im Vacuo über Schwefelsäure, dann bei 117° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, gab dieses rothe Spaltungsproduct bei der Analyse Daten, welche zur Formel

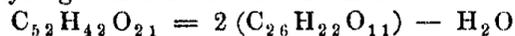


führen.

Eine andere Quantität des blauen Bleisalzes wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die rothe Flüssigkeit vom schwefelsauren Blei abfiltrirt und nach Zusatz von etwas Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, während zur Abhaltung des Sauerstoffes ein Strom von Kohlensäure durch die kochende Flüssigkeit geleitet wurde. Es setzte sich alsbald ein rothes Pulver ab, dessen Menge beim Erkalten der Flüssigkeit zunahm. Es wurde auf einem Filter gesammelt und mit

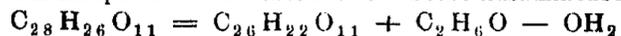
Wasser gewaschen. Es wurde zuerst im **Exsiccator** über Schwefelsäure, dann bei 110° C. in einem Strom von Kohlensäure getrocknet.

Die Analyse gab Zahlen die zur Formel:



führen.

Ein anderes Quantum von der blauen Bleiverbindung des rothen Farbstoffes wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerrieben, die breiartige Masse auf ein Filter zum Abtropfen gebracht und der Filterinhalt mit Alkohol ausgewaschen. Die schöne kirschrothe, alkoholische Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt und längere Zeit zum Sieden erhitzt. Es bildete sich eine gelatinöse, schöne rothe Masse, die abfiltrirt, mit Alkohol und Wasser gewaschen und bei 118° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, zur Analyse verwendet wurde. Zerrieben ist dieser Körper ein blutrothes Pulver. Seine Zusammensetzung ist:



Das rothe Spaltungsproduct des Weichselfarbstoffes wurde mit dem dreifachen Gewichte Aetzkali geschmolzen, die Schmelze in schwefelsäurehaltendem Wasser gelöst und die Lösung der Destillation unterworfen. Das Destillat enthielt neben Spuren von Ameisensäure, eine ansehnliche Menge von Essigsäure.

Der Destillationsrückstand wurde von einigen dunklen Harzklümpchen durch Filtriren getrennt und mit Aether geschüttelt. Der Aetherauszug wurde der Destillation im Wasserbade unterworfen, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleizuckerlösung gefällt. Die von dem Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleizuckerlösung gefällt. Diese Fällung wurde mit dem früher erhaltenen Bleisalze vereinigt. Die von dem Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthielt kein Phloroglucin oder Isophloroglucin, sondern nur Spuren von Aescylsäure (Protocatechus.), die aus dem Bleisalze leicht rein dargestellt werden konnte.

Das rothe Spaltungsproduct des Weichselroth zerfällt also durch Aetzkali in Essigsäure und Aescylsäure.

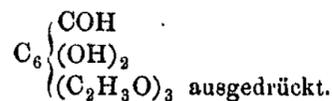
Das rothe Spaltungsproduct entsteht, wie schon weiter oben angedeutet wurde, neben einem Kohlenhydrat. Man kann sich von der Bildung desselben leicht überzeugen. Wird die mit Schwefelsäure versetzte wässrige Lösung des rothen Farbstoffes längere Zeit im Sieden erhalten, während ein Strom von Kohlensäure hindurchstreicht, dann zum Erkalten gestellt und vierundzwanzig Stunden an einem kühlen Orte stehen gelassen, von dem Ausgeschiedenen abfiltrirt und mit kohlensaurem Baryt versetzt, vom schwefelsaurem Baryt abfiltrirt und das Filtrat über Schwefelsäure in der Leere verdunstet, so bleibt ein Rückstand, aus dem durch Zusatz von Alkohol ein Niederschlag

von Zuckerbaryt fällt, der sich im Wasser löst und durch Verdunsten dieser Lösung im Vacuo als weisse, amorphe, spröde Masse zurückbleibt. Weder die Barytverbindung noch der Zucker konnten krystallisirt erhalten werden. Er reducirt Fehling'sche Flüssigkeit so leicht wie Traubenzucker.

Diese Daten sprechen dafür, dass der rothe Farbstoff der Weichseln $= C_{37}H_{50}O_{25}$ anzusehen ist als eine Verbindung von $C_{13}H_{12}O_6 + 2(C_{12}H_{22}O_{11}) - 3 OH_2$.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure sollte demnach $C_{13}H_{12}O_6$ und $2(C_{12}H_{22}O_{11})$ gebildet werden*). Aber das Kohlehydrat $C_{12}H_{22}O_{11}$ zerfällt unter Aufnahme von OH_2 in $2(C_6H_{12}O_6)$ und aus $2(C_{13}H_{12}O_6)$ entsteht unter Austritt von OH_2 die Verbindung $C_{26}H_{22}O_{11}$.

Der Bestandtheil $C_{13}H_{12}O_6$ ist seiner Zersetzung in Essigsäure und Aescylsäure durch Alkali zufolge ein dreifach acetylirter Aescylsäurealdehyd und seine Zusammensetzung durch die Formel.



In allen Eigenschaften sowie in der Zusammensetzung herrscht eine ausserordentliche Aehnlichkeit zwischen den rothen Körpern, welche aus dem Farbstoff der Weichseln einerseits und dem Gerbstoff der Rosskastanien andererseits durch Einwirkung von Mineralsäuren in der Wärme entstehen. Beide sind Derivate des Aescylaldehydes, der rothe Körper aus Kastaniengerbstoff ist die Phloroglucinverbindung dieses Aldehydes, der hier in Rede stehende Körper enthält um $C_6H_6O_3$ mehr als der Aldehyd der Aescylsäure, als ob Phloroglucin zu seinen Elementen hinzugesetzt wäre, was jedoch nicht der Fall ist, da aus dem Vorhergesagten sich ergibt, dass 3 H durch 3 (C_2H_3O) ersetzt sind.

Es geht aus den angegebenen Versuchen mit Sicherheit hervor, dass der rothe Farbstoff der Weichseln als Derivat des Aescylsäurealdehydes ein Product der Umwandlung des Gerbstoffes ist, der sich in den unreifen Früchten findet und den zusammenziehenden Geschmack derselben verursacht. Das Chlorophyll hat keinen Antheil an der Bildung des rothen Farbstoffes. Die Annahme besonderer Chromogene in den unreifen Früchten ist überflüssig. Wie bei den Weichseln wird es sich bei anderen Früchten finden. Der rothe Farbstoff der Weichseln scheint in vielen anderen Früchten vorzukommen. Der Farbstoff der Früchte von *Sambucus nigra* scheint da-

*) Ob das Kohlehydrat $C_{12}H_{22}O_{11}$ Rohrzucker und somit das daraus entstehende $C_6H_{12}O_6$ Invertzucker sei, konnte wegen zu geringer Menge von Material nicht entschieden werden.

mit identisch zu sein. Zerquetschte reife Früchte von *Sambucus nigra* geben an Aether soviel Chlorophyll ab, als unreife. Der rothe Farbstoff, der in Aether unlöslich ist, gibt mit Blei eine blaue Verbindung, aus welcher er abgeschieden werden kann. Das Chlorophyll hat auch hier keinen Antheil an der Bildung des rothen Pigmentes beim Reifgen der Früchte.

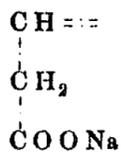
Correspondenzen.

75. O. Meister, aus Zürich am 8. März.

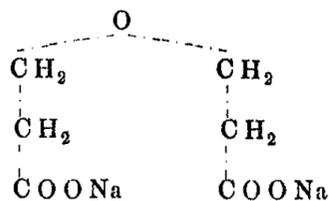
Sitzung der „Chemischen Harmonika“ vom 1. März 1870.

Hr. Prof. Wislicenus theilte einige Beobachtungen mit über die Umwandlungen des Natriumsalzes der aus β Jodpropionsäure dargestellten β Oxypropionsäure (Hydraacrylsäure). Dieses von ihm früher (Zeitschrift f. Chemie 1868, pag. 684) beschriebene Salz $C_3H_3NaO_3$ schmilzt bei $142-143^\circ$ und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch; bei etwa 170° bläht es sich auf und verliert schneller bei $220-250^\circ$ ein Molekül Wasser, so dass ein Salz von der Formel des Natriumacrylates $C_3H_3NaO_2$ zurückbleibt. Dasselbe ist jedoch mit letzterem nicht identisch. Mit Wasser vermischt, erwärmt es sich beträchtlich und liefert ein luftbeständiges Salz nach der Gleichung $2C_3H_3NaO_2 + H_2O = C_6H_6Na_2O_3$ (im Vacuum getrocknet), welches bei $100-170^\circ$ nicht an Gewicht verliert und erst bei höherer Temperatur wieder in das Salz $C_3H_3NaO_2$ übergeht. Das Wasser-Additionsprodukt könnte das Salz einer Dimilchsäure oder das einer Hexacarbonidsäure sein — in letzterem Fall würde das ursprüngliche Natrium Salz die Formel $C_6H_6Na_2O_4$ haben. Da indessen durch Erhitzen mit wässriger Jodwasserstoffsäure β Jodpropionsäure regenerirt wird, so ist die erstere Annahme die am meisten berechnigte.

Da der Vortragende in einigen Tagen eine ausführlichere Mittheilung über diesen Gegenstand an die Deutsche Chemische Gesellschaft abgeben zu lassen beabsichtigt, so begnüge ich mich mit diesem kurzen Referate und erwähne nur noch, dass Hr. Wislicenus das dem Natriumacrylat isomere Salz als Natriumparacrylat bezeichnet und für dasselbe die Structurformel

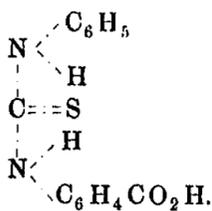


die plausibelste hält; durch Wasseraddition würde daraus dann das Di- β Oxypropionat



entstehen.

In derselben Sitzung berichteten die Hrn. V. Merz und W. Weith über einen sauren Schwefelharnstoff, den sie durch Einwirkung von Phenylsenföhl auf Amidobenzoessäure erhalten haben. Die alkoholische Lösung beider, einige Zeit gelinde erwärmt, lässt auf Zusatz von Wasser weisse Flocken fallen, die sich nicht in Säure, dagegen in Alkalien, in Alkohol und Aether, ebenso in heissem Wasser lösen und beim Erkalten in feinnadligen, weissen, wolligen Bildungen anschliessen. Der Harnstoff hat nach Entstehung und Zusammensetzung die Formel:



Er zeigt prononciert seine Eigenschaften und wird auch von Alkalicarbonaten leicht gelöst, aus der kalten Lösung durch stärkere Säuren fast vollständig abgeschieden. Seinen Schwefel verliert der Körper ungemein leicht, so als Schwefelsilber durch alkoholische und fast augenblicklich durch ammoniakalische Silberlösung.*)

Im Weiteren erwähnen die HH. Merz und Weith, dass schon in der Zeitschrift für Chemie N. F. V. 73 die Ansicht geäussert wurde, es dürften die Sulfosäuren in manchen Fällen Ester liefern, wie die Alkylschwefelsäuren. Um diese Ansicht bei reichlichem Ausgangsmaterial zunächst an den Naphtalinmorosulfosäuren zu erproben, haben sie, um so mehr, als die β Säure bisher relativ spärlich erhalten wurde, auch Versuche vorgenommen „über die Entstehungsverhältnisse der α - und β Naphtalinsulfosäure“. Das Thatsächliche dieser Versuche ist, wie Ihr Correspondent vernimmt, den „Berichten der Deutschen Chem. Gesellschaft“ schon direct zugegangen. Doch mögen hier noch einige Betrachtungen über Isomere folgen, welche die Vortragenden an ihre Versuche knüpften. Das Auftreten von Isomeren unter absolut glei-

*) Mit der Untersuchung der Derivate dieser und ähnlicher sauren Schwefelharnstoffe, Senföle und Guanidine sind die Verfasser beschäftigt.

chen Umständen ist undenkbar. Daher entstehen α - und β Naphtalin-sulfosäure u. a. wohl gleichzeitig darum, weil in der Reaktionsmasse einzelne Molecüle und ihre Atome eine grössere, andere eine kleinere lebendige Kraft besitzen, als der Mitteltemperatur entspricht. Aehnliche Beziehungen, vielleicht mehr noch relative Dichtungen resp. das Zusammentreffen von einem Molecül Naphtalin oder Monosulfosäure mit mehreren Schwefelsäuremolecülen erklärt, dass auch Naphtalindisulfosäure selbst bei überschüssigem Naphtalin mitentsteht. Den geäusserten Anschauungen entspricht die verschiedene Art des Verfahrens, um fast exclusiv die eine oder die andre der beiden Naphtalinsulfosäuren zu erhalten.

76. C. Friedel, aus Paris, den 17. März.

In der Sitzung der Academie vom 28. Februar berichteten die Herren J. Pierre und Puchot über die Aldehyde der Gährungs-Alcohole. Durch Oxydation grösserer Mengen dieser Alcohole erhielten sie den Propyl-, den Butyl- und den Amylaldehyd. Ersterer ist eine klare Flüssigkeit, die regelmässig bei 46° siedet, deren Geruch dem des gewöhnlichen Aldehyds gleicht, und die sich äusserst leicht an der Luft oxydirt. Zugleich bildet sich Propionsäure, die noch besser durch Mitwirkung von Platinmohr entsteht. Propylaldehyd reducirt salpetersaures Silber ziemlich leicht mit Spiegelbildung.

Die Dichtigkeit ist bei

$$0^{\circ} = 0,8327; 9^{\circ},7 = 0,8201; 32^{\circ},6 = 0,9906.$$

Die Trennung des Aldehyds von dem beigemischten Propylalcohol gelingt ziemlich leicht, wenn zuvor das Gemenge vollständig entwässert war.

Butylaldehyd hat einen ähnlichen betäubenden Geruch und reducirt ebenfalls Silbersalze. Es siedet bei 62° .

Die Dichtigkeit ist bei

$$0^{\circ} = 0,8226; 27^{\circ},7 = 0,7919; 50^{\circ},4 = 7638.$$

Amylaldehyd siedet bei 92° . Seine Dichtigkeit ist bei

$$0^{\circ} = 0,822; 43^{\circ},4 = 0,779; 71^{\circ},9 = 0,749.$$

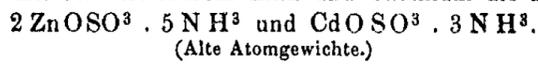
Die Angaben der HH. Pierre und Puchot weichen von denen Guckelberger's, Chancel's, Rossi's und Malaguti's ab, was sie der grösseren Reinheit ihrer Producte zuschreiben. Ich möchte doch bemerken, dass Chancel's Butyral, dessen Siedepunkt von dem Entdecker noch etwas zu hoch angegeben ist, als Buttersäurederivat von dem Butylaldehyd verschieden sein und vermuthlich höher als dieses sieden muss.

Hr. Dubrunfaut kommt nochmals (ebenfalls in der Sitzung vom 7. März) auf die verschiedenen Lichtspectra eines und desselben Gases

zurück. Er schreibt sie einer Verunreinigung des Gases zu, was doch schwerlich haltbar ist.

Hr. Caron nimmt nicht mit Hrn. Deville an, dass das geschmolzene Gusseisen Kohlenoxyd löst und dann wieder abgibt. Nach ihm liegt das schöne Funkensprühen des im Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse geschmolzenen Metalls bloß an der Bildung des Kohlenoxyds, die durch die Einwirkung des Eisenoxyds auf die Kohle des Gusseisens stattfindet.

Hr. Isambert fährt in seinen Untersuchungen über Dissociation der Ammoniakverbindungen fort. Er giebt für die Verbindungen des Ammoniaks mit schwefelsaurem Zink und Cadmium die Formeln



(Alte Atomgewichte.)

Das letztere Salz hat folgende Dissociationstensionen:

bei 48°,5	368 ^{mm}
51°,5	439 -
100°	1365 -

Bei letzterer Temperatur bleibt eine Verbindung $\text{CdOSO}^3 \text{NH}^3$ zurück, die kein Ammoniak mehr abgibt.

Chemische Gesellschaft. Sitzung vom 4. März.

Hr. Pellet zeigt ein Verfahren an, um Schaffner's volumetrische Methode der Zinkbestimmung auch für blei- und manganhaltige Gemenge brauchbar zu machen. Die Substanz wird mit wenig Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali behandelt; dann ein wenig Wasser zugesetzt und mit Kali unvollständig neutralisirt. Hierauf wird mit Ammoniak Eisen, Blei, Thonerde u. s. w. gefällt, filtrirt, gewaschen und nunmehr die Schaffner'sche Methode wie gewöhnlich angewandt.

Hr. Maumené hat Chloral auf Anilin einwirken lassen, in der Hoffnung Indigotin zu erhalten. Die Reaction verläuft jedoch nicht in diesem Sinne: 3 Mol. Anilin wirken auf 2 Mol. Chloral und geben einen schwarzbraunen unkrystallisirbaren Körper, der sich wie eine starke Basis verhält, im Uebrigen aber der Ulminsäure in seinem Verhalten gleicht. Der Verfasser giebt demselben die Formel $\text{C}^{10} \text{H}^5 \text{NO}^2$, aber, wie mir scheint, nur nach seinen theoretischen Ansichten.

Hr. Salet beschreibt einen sinnreichen Apparat, den er dazu gebraucht, die wärmeren oder kälteren Theile der Flammen mit dem Spectralapparat beobachten zu können.

Dieser besteht hauptsächlich aus einer senkrechten metallischen Platte an deren oberen Theile mehrere metallische Röhrchen eine Schicht Wasser ausgiessen. Im unteren Theile führt ein Platinröhrchen eine Wasserstoffflamme gegen die mit einer Schicht Wasser überzogene Platte. Wenn man nun verschiedene Körper in die Flamme

bringt, so bemerkt man Färbungen, welche, je nach der Natur der angewandten Körper, sich entweder im kälteren oder im wärmeren Theile der Flamme zeigen und die man leicht mit dem Spectroscop beobachten kann, wenn man dieses der Richtung der Platte parallel stellt. So z. B. giebt Zinnchlorid eine schöne rothe Färbung, die sich ganz an die Wasserschicht anschliesst und im Spectralapparat aus einer einzigen rothen Linie besteht.

Hr. Bourgoïn und Hr. Debray besprechen eine fürchterliche Explosion, die hier in einem pharmaceutischen Laboratorium, bei einer Sauerstoffdarstellung im Grossen, geschehen ist, und den Pharmaceuten gefährlich verwundet hat. Die Darstellung geschah wie gewöhnlich in einem eisernen Gefäss mit chlorsaurem Kali und Braunstein. Die starke eiserne Flasche wurde zerschmettert, ohne dass die Ableitungsröhre sich zugestopft hätte.

Hr. Debray schiebt die Schuld auf eine ungenügende Menge Manganoxyds in der Mischung. In Deville's Laboratorium werden immer gleiche Gewichte der beiden Substanzen gebraucht, und statt Manganperoxyds rothes Oxyduloxyd, das man sicherer rein hat. Niemals ist ein Unfall geschehen. Es ist anzurathen, das eiserne Gefäss in einen mit Kohlen angefüllten Ofen zu stellen und das Feuer von oben anzuzünden.

Akademie, Sitzung vom 7. März.

Hr. Houzeau hat in dem in Rouen gefallenen Schnee kein Wasserstoffsperoxyd aufgefunden. Nach dem Verfasser enthält das vom Schnee erhaltene Wasser nicht ein 25 Milliontel seines Gewichtes Wasserstoffsperoxyd.

Hr. Thudichum sendet eine Notiz über eine Säure, die sich, nach ihm, im normalen Harn befindet und die er Kryptophansäure nennt. Die Säure ist gummiartig, durchsichtig, im Wasser löslich, weniger in Alcohol, noch weniger in Aether. Sie giebt mit vielen Metall-Salzen Niederschläge.

77. R. Gerstl, aus London am 19. und 21. März.

In der Chemical Society's Sitzung am 3ten d. M. las Dr. Gladstone sein Memoir über Refractions - Aequivalente. Unabhängige Untersuchungsrichtungen haben zur Entdeckung dieser Aequivalente geführt. Die erste war die Ermittlung des Einflusses der Temperatur auf die Refraction des Lichtes von Flüssigkeiten; die zweite, die Vergleichung der Refraction von Mischungen oder Verbindungen mit jener der constituirenden Stoffe; die dritte Richtung war die Bestimmung der Refractions-Indices von verschiedenen Gliedern der homologen

Reihen organischer Verbindungen. Bezüglich des ersten der angeführten Punkte haben die gemeinschaftlichen Forschungen von Gladstone und Dale ergeben, dass Refraction und Dispersion abnehmen, wenn die Temperatur der Flüssigkeiten zunimmt. Weitere Beobachtungen haben gezeigt, dass ein nahes Verhältniss existirt zwischen den Veränderungen in der Dichte und jenen in dem Refractiveindex weniger der Einheit, welcher letztern Ausdruck Gladstone und Dale die „refractive Energie“ eines Körpers nennen, und der in der optischen Sprache als $\mu - 1$ bezeichnet wird. Theilt man diese Energie durch die Dichte, so ist $\frac{\mu - 1}{d}$ die „spezifische Refractive-Energie“,

und diese ist bei Flüssigkeiten eine constante, die von der Temperatur nicht beeinflusst wird. Dieser, aus zahllosen Experimenten abgeleitete Schluss ist durch die Arbeiten von Landolt, Wüllner und Kuhlmann bestätigt worden. Was die zweite Untersuchungsrichtung betrifft, nämlich die Vergleichung der Refraction von Mischungen, Lösungen und einfachen Verbindungen, so haben Dulong in Bezug auf Gase und Hock in Bezug auf einige gemischte Flüssigkeiten versucht zu zeigen, dass die Refractiveziffer einer Mischung das Mittel der Refractivewerthe ihrer Constituenten sei. Allein Gladstone

und Dale haben auch in diesem Falle die Formel $\frac{\mu - 1}{d}$ als den der Wahrheit am nächsten kommenden Ausdruck gefunden, und diese Ansicht ist seither durch die äusserst sorgfältig ausgeführten Experimente Wüllner's bestätigt worden. Diese selbe Formel ist ferner anwendbar für jene Fälle, wo es sich um die Bestimmung der Refraction von Gasen oder festen Körpern in Lösung handelt, und die Richtigkeit dieses Satzes war von vornherein zu erwarten, da es bekannt gewesen, dass Wasser, Phosphor, Schwefel dieselbe Refractivezahl ergeben, gleichviel ob dieselben im festen oder flüssigen Zustande sich befinden.

Nach all diesen Untersuchungen war es wohl natürlich, dass die Experimentatoren die Frage aufwarfen: Behält ein Element seinen specifischen Refractiveindex auch, wenn dasselbe mit einem andern Elemente in chemischer Verbindung ist? Mehrfache Gründe liessen eine bejahende Antwort voraussehen. Es wurde z. B. gefunden, dass Bromoform (CHBr_3) und bromirtes Bromäthylen ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_3$) dieselbe refractive Energie besitzen, wie das Brom selbst. Andererseits hingegen wurde die Erfahrung gemacht, dass isomere Körper in Bezug auf refractive Energie nicht immer identisch sind; ferner, dass, wenn in organischen Verbindungen der Wasserstoff durch Sauerstoff ersetzt wird, die optische Veränderung in einigen Fällen grösser als in andern sei, ungeachtet des Umstandes, dass die Zahl der verdrängten Wasserstoffatome und jene der eingetretenen Sauerstoffatome dieselbe war in zwei der Vergleichung unterworfenen Fällen. Diese That-

sachen führten daher zu dem Schlusse, dass die spezifische refractive Energie einer Flüssigkeit die Summe der Refractionswerthe der dieselbe bildenden Elemente sei, jedoch modificirt durch die Art der Verbindung.

Die dritte Richtung war die Bestimmung der Refraction von Gliedern homologer Verbindungen. Das Resultat der Arbeiten von Delffs, Landolt, Gladstone und Dale war die Konstatirung der Thatsache, dass in den Verbindungen der Methyl, Aethyl u. s. w. enthaltenen Reihen die spez. Refractions-Energie mit dem Aufsteigen der Reihe zunimmt, und dass die Menge der optischen Veränderung zwischen den höhern Gliedern einer Reihe geringer ist als zwischen den untern Gliedern.

Um das Vergleichen der Refractionswerthe verschiedener Substanzen zu erleichtern, hat Landolt vorgeschlagen die spezifische Refractions-Energie eines Körpers mit dessen Atomgewicht P zu multiplizieren und er nennt $P \frac{\mu - 1}{d}$ das Refractions-Aequivalent.

Dieser Darstellung zufolge ist das Refractions-Aequivalent eines Körpers die Summe der Refractions-Aequivalente der ihn bildenden Elemente. Die Genauigkeit dieses Gesetzes ist durch die Untersuchung von einer sehr grossen Anzahl von Flüssigkeiten erprobt worden; die Refractionszahlen für einige Elemente, gefunden durch Berechnung, und jene gefunden durch direkte Bestimmung, waren nahezu identisch. Als Beispiel möge hier Aether angeführt werden. Direkte Bestimmungen haben für Kohlenstoff (in der Form von Diamant) das Refractions-Aequivalent 5.0, für Wasserstoff 1.3, für Sauerstoff 3.0 ergeben, woraus für Aether $C_4H_{10}O$, $4(5.0) + 10(1.3) + 3.0 = 36.0$ resultirt; experimentell wurde die Aequivalentzahl des Aethers 36.26 gefunden. Allein dies ebenso schöne als bequeme Gesetz hat seine Ausnahmen. Die ganze Gruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe und deren Abkömmlinge geben bei experimenteller Untersuchung bedeutend höhere Zahlen als die durch Berechnung gefundenen sind. Diese Anomalie kann nur einer irrigen Darstellung der Konstitution des Nucleus der Gruppe zugeschrieben werden; Gladstone formulirt diesen Kern als C_6H_3 anstatt des üblichen C_6H_6 . In einer der nächsten Versammlungen der Chemischen Gesellschaft werden detaillirte Angaben über diesen Punkt gemacht werden.

Die eben erwähnte Ausnahme beeinträchtigt übrigens nicht die Nützlichkeit der Kenntniss der Refractions-Aequivalente. Durch die beim Aether illustrirte Methode ist es möglich die Aequivalente von solchen Körpern zu finden, die sonst aller Bestimmung unzugänglich wären, z. B. der Metalle. Man braucht ein Metall nur zu verbinden mit einem oder mehreren Elementen, deren Aequivalentzahlen bekannt sind, und die mit dem Metalle eine in irgend einem Stadium lösliche

Verbindung bilden, und es ist einleuchtend, wie man das Refractions-Aequivalent des Metalles findet.

In der folgenden Liste der Refractions-Aequivalente von 49 Elementen repräsentiren die Zahlen die A -Linie im Sonnenspectrum.

Aluminium	8.4	Lithium	3.8
Antimon	24.5	Magnesium	7.0
Arsenik	15.4	Mangan	12.2 — 26.2
Barium	15.8	Natrium	4.8
Beryllium	5.7	Nickel	10.4
Blei	24.8	Palladium	22.2
Bor	4.0	Phosphor	18.3
Brom	15.3 — 16.9	Platin	26.0
Cadmium	13.6	Quecksilber	21.3 — 29.0
Caesium	13.7	Rhodium	24.2
Calcium	10.4	Rubidium	14.0
Cerium	13.6	Sauerstoff	2.9
Chlor	9.9 — 10.7	Schwefel	16.0
Chrom	15.9 — 23.0	Silber	13.5
Didym	16.0	Stickstoff	4.1 — 5.3
Eisen	12.0 — 20.1	Strontium	13.6
Fluor	1.4	Thallium	21.6
Gold	24.0	Titan	25.5
Jod	24.5 — 27.2	Uran	10.8
Kalium	8.1	Vanadin	25.3
Kiesel	7.5 — 6.8	Wasserstoff	1.3 — 3.5
Kobalt	10.8	Wismuth	39.2
Kohlenstoff	5.0	Zink	10.2
Kupfer	11.6	Zinn	27.0 — 19.2
		Zirkonium	22.3.

Es ist ersichtlich aus dieser Liste, dass einige Elemente zweierlei Refractionswerthe haben, und in den meisten Fällen ist dieser Umstand coincident mit der Veränderung der Valenz. Die Bestimmung des Aequivalentes vom Eisen aus dessen Oxydulsalzen ergibt 12.0, aus seinen Oxydsalzen 20.1. Untersucht man nun Ferridcyankali, so findet man das Aequivalent 11.7, woraus man wohl schliessen mag, dass das Metall hier in derselben Verfassung ist, wie in den Oxydulsalzen. Grosse Anomalien zeigt Sauerstoff. Das Aequivalent dieses Elementes ergibt sich aus vielen Verbindungen als 2.9, Landolt hält 3.0 für richtiger, in vielen andern Fällen ist die Refractionszahl 2.1, in wieder andern Verbindungen ist dieselbe noch niedriger, und in manchen schwefelsauren und phosphorsauren Salzen scheint das Aequivalent gar eine negative Grösse zu sein. Dies deutet wohl auf den Schluss, dass Sauerstoff die Kraft besitzt die Wirkung des

Lichtes auf die Körper, mit denen er in hohen Proportionen vereinigt ist, ausserordentlich stark zu modifizieren.

Wenn man die obige Liste überblickt, so bemerkt man, dass die Refractions-Aequivalente zweier Elemente, welche gleiches oder nahezu gleiches Atomgewicht besitzen, auch beinahe identisch sind. Diese Eigenthümlichkeit tritt noch deutlicher hervor, wenn man anstatt der Refractions-Aequivalente, die spezifische Refractions-Energie der Elemente miteinander in Vergleichung bringt. Die folgenden Paare mögen als Illustration hierzu dienen:

Eisen . . .	0.214	Aluminium . . .	0.307
Mangan . . .	0.222	Chrom . . .	0.305
Antimon . . .	0.201	Brom . . .	0.191
Arsenik . . .	0.205	Jod . . .	0.193

Noch merkwürdiger ist das Verhältniss zwischen der spezifischen Refractions-Energie und der „Verbindungs-Verhältnisszahl“ jener Metalle, die durch Wasser nicht zerlegbare Salze bilden. Die „Verbindungs-Verhältnisszahl“ (number of combining proportion) ist nach Gladstone die Menge eines Elementes, welche mit einer in allen Fällen gleich grossen Quantität eines Salzradikales in Verbindung tritt. Ich will bloss einige dieser Metalle hier anführen:

	Spez. Refr. Energie.	Verbind. Verhältn.
Wasserstoff	1300	1
Aluminium	307	9.1
Calcium	260	20
Eisen	214	28
Natrium	209	23
Kalium	207	39.1
Kupfer	183	31.7
Silber	125	108
Blei	120	103.5

u. s. w.

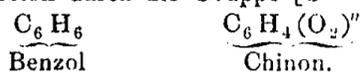
Die Regelmässigkeit des Fallens der Zahlen in der ersten Reihe, und das correspondirende Steigen in der zweiten Reihe, möchte vermuthen lassen, dass die Verbindungs-Verhältnisszahlen des Silbers, des Bleies u. s. w. halbirt werden sollten, damit die Regelmässigkeit in der zweiten Columne nicht gestört sei.

Diese Liste zeigt ferner, dass, je grösser die chemische Sättigungskraft eines Körpers — und niedrige Zahlen für Verbindungs-Verhältnisse bedeuten hohes Sättigungsvermögen — um so grösser ist auch sein Vermögen den Lichtstrahl zu beeinflussen.

In der Chemical Society gab am 17. d. M. Perkin einen Vortrag über „Künstliches Alizarin.“ Es war zum grössern Theile eine historische Skizze all der Arbeiten, welche zur Entdeckung der Synthese dieses Farbstoffes geführt, und die Skizze zeichnete sich durch

Genauigkeit und Klarheit aus. Robiquet und Colin waren die Ersten, die Alizarin aus dem Krapp rein darstellten; da dieselben jedoch in ihrem Prozesse der Sublimation sich bedienten, so blieb es zweifelhaft, ob Alizarin als solches in der Färberröthe existire, oder ob es das Produkt einer Zersetzung wäre. Schunk gelang es Alizarin-Krystalle zu erhalten, ohne Sublimation in Anwendung zu bringen, und damit war der Beweis geliefert, dass Alizarin fertig im Krapp vorhanden sei. Schunk gab die Formel des Farbstoffes als $C_{14}H_{10}O_4$, während Strecker $C_{10}H_6O_3$ für die richtige Schreibweise hielt; er ward zu dieser Ansicht geführt durch die Analogie dieses Körpers mit Laurent's Chloroxynaphtalsäure, $C_{10}H_5ClO_3$, welche Strecker als Chloralizarin ansah. Vor einigen Jahren erhielten Martius und Griess, gelegentlich ihrer Untersuchungen der Amido-Abkömmlinge des Naphtols einen Farbkörper, welcher die Zusammensetzung der Strecker'schen Formel besass, und der als ein isomeres Alizarin betrachtet ward. Bald hierauf begann Gräbe seine Untersuchungen über das Chinon. Diese Substanz, erhalten bereits 1838 durch Woskressensky als ein Oxydationsprodukt der Chinasäure, ward von Kekulé als eine zwei Moleküle Carbonyl enthaltende Verbindung formulirt: $CO - - C_4H_4 - - CO$.

Allein Gräbe, gestützt auf die in seinen Arbeiten über Chinon erhaltenen Resultate, betrachtete dasselbe als ein Benzol, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch die Gruppe $[O-O]$ ersetzt sind, --



Wenn man das Chlorsubstitutionsprodukt des Chlornaphtalins mit Salpetersäure behandelt, so erhält man Dichlornaphtochinon $C_{10}H_4Cl_2(O_2)$.

Dieser Körper liefert bei successiver Behandlung mit kaustischem Kali und Salzsäure Chloroxynaphtalsäure, $C_{10}H_4Cl \left\{ \begin{array}{l} (O_2) \\ H^O \end{array} \right.$. Und nun glaubten Gräbe und Liebermann annehmen zu können, dass Alizarin in die Chinon-Gruppe gehöre, und um den dem Alizarin zuständigen Kohlenwasserstoff kennen zu lernen, reduzirten sie natürliches Alizarin durch Erhitzen mit Zink; sie erhielten einen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}$, der in allen seinen Eigenschaften dem aus Steinkohlentheer gewinnbaren Anthracen gleichkam.

All die folgenden Stufen, die endlich zum künstlichen Aufbau des Alizarins führten, sind wohl zu allgemein bekannt, als dass ich einen weiteren Auszug aus Perkin's Skizze noch geben sollte. Der Vortrag war begleitet von Ausstellung von Farb-Mustern, gedruckten Kattunen u. s. w. Hr. Perkin zeigte auch die Identität des künstlichen Alizarins mit dem natürlichen durch Vergleichung von deren Spektra.

Preis-Ausschreibungen.

Der Verein zur Förderung des Gewerbfleisses in Preussen stellt*) folgende Aufgaben chemischer Natur:

Preisaufgabe für 1870,
betreffend die Gewinnung des Theers bei der Verkokung der
Steinkohlen.

Die silberne Denkmünze oder deren Werth und ausserdem Acht Hundert Thaler für die Mittheilung einer bereits in der Praxis erprobten Koksofen-Construction, welche von den Steinkohlen für den Hohofenbetrieb taugliche Koks erzielt und gleichzeitig die bei der Verkokung verflüchtigten Destillationsproducte auf ökonomische Weise verdichtet.

Motive. Die Aufgabe, von der Steinhohle für den Hohofenbetrieb taugliche Koks zu erzielen und gleichzeitig die bei der Verkokung verflüchtigten Destillationsproducte auf ökonomische Weise zu verdichten, obwohl vielfach in Angriff genommen,*) ist bis jetzt ungeklärt geblieben. Angesichts des ausserordentlichen Aufschwunges der Theerfarben-Industrie, gewinnt diese Aufgabe eine neue und erhöhte Bedeutung. Der Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen bietet obigen Preis für die Mittheilung einer bereits in der Praxis erprobten Koksofen-Construction, welche die Lösung der oben bezeichneten Doppel-Aufgabe ermöglicht.

Preis-Aufgabe für 1870,
betreffend die Bestimmung des Phosphorgehaltes in Eisenerzen, Roheisen,
Stahl und Schmiede-Eisen.

Die silberne Denkmünze oder deren Werth und ausserdem Fünfhundert Thaler für die beste Probe zur Bestimmung des Phosphorgehaltes in Eisenerzen, Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen.

Nähere Bestimmungen. Die Anforderungen, welche die Probe mindestens erfüllen muss: Sie muss in einer halben Stunde das Resultat geben. Diese Zeit wird gerechnet, wenn die Probe auf nassem Wege geschieht, nach der Lösung der Substanz, wenn die Probe auf trockenem Wege ausgeführt wird, nach Pulverisirung und Abwägung der Substanz. Die Bestimmung muss bis auf 0,01 pCt. Phosphor genau erfolgen, wenn die Probesubstanz 90 pCt. und mehr Eisen

*) Die näheren Bestimmungen siehe diese Berichte. II, 472.

**) Vergl. Bulletin de la Société d'encouragement 1862 p. 581. Polyt. Centralblatt, 1868 S. 317. Berg- und Hüttenm.-Zeitung 1868 S. 282. Zeitschrift f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen in Preussen Bd. IX. S. 121. Technolog. T. 25. p. 577. Newton's London Journ. Vol. 19. p. 91.

enthält, auf 0,02 pCt. bei 75—90 pCt. Eisen, auf 0,05 pCt. bei 50—75 pCt., auf 0,1 pCt. bei 20—50 pCt. Eisen. Auf Substanzen mit weniger als 20 pCt. Eisen braucht die Probe nicht anwendbar zu sein. Es darf also z. B. die Abweichung von dem durch genaue Analyse gefundenen Resultate bei einem 99 pCt. Eisen haltigen Draht, welcher einen Phosphorgehalt von 0,03 pCt. besitzt, nur zwischen 0,02 und 0,04 pCt. schwanken.

Erfüllen mehrere Lösungen die angegebenen Bedingungen, so soll diejenige den Vorzug haben, welche bei gleicher Genauigkeit die geringste Zeitdauer in Anspruch nimmt, oder bei gleicher Zeitdauer diejenige, welche die grösste Genauigkeit gewährt, endlich bei gleicher Genauigkeit und Zeitdauer diejenige, welche sich mit den einfachsten Apparaten, den billigsten Reagentien, den geringsten chemischen Vorkenntnissen und der geringsten Handfertigkeit ausführen lässt.

Motive. Der Phosphor spielt im Eisenhüttenwesen eine so grosse Rolle, dass viele sonst gute und reiche Eisenerze nur des Gehaltes an Phosphor wegen nicht zur weiteren Verarbeitung, vieles Roheisen zur Schmiedeeisen- und namentlich Stahlfabrikation nur deshalb ungeeignet ist. Ein Phosphorgehalt ist deshalb so nachtheilig, weil er sich beim Hohofenprozess so gut wie gar nicht, bei der Darstellung von Schmiedeeisen und Stahl nur unter gewissen beschränkten Umständen abscheiden lässt. Eine Differenz des Phosphorgehaltes von 0,02 pCt., im fertigen Eisen bedingt bereits merkbare Qualitätsunterschiede. Die Analyse giebt zwar einen jeden Phosphorgehalt bei gehöriger Vorsicht hinreichend genau, aber erfordert sehr viel Zeit. Eine Probe, welche in kurzer Zeit mit einer den Umständen angemessenen Genauigkeit die Bestimmung des Phosphorgehaltes zulässt, giebt es bis jetzt nicht, da die Eggerts'sche sogenannte Phosphorprobe weder hinreichende Genauigkeit noch Schnelligkeit der Ausführung bietet. Eine gute den oben angegebenen Bedingungen entsprechende Phosphorprobe wird gestatten, die verschiedenen Eisenhüttenprozesse unter steter Kontrolle zu haben und insofern einen sehr bedeutenden praktischen Nutzen zu gewähren.

Die Unmöglichkeit der Lösung dieser Aufgabe darf nicht behauptet werden. Die Chamäleon-Eisenprobe z. B. liefert den Beweis, dass ganz neue Methoden aufgefunden werden können, welche von den vorher bekannten gänzlich abweichen.

Honorar-Ausschreibung für 1870,
betreffend die Verkokung der Steinkohlen.

Es werden ausgesetzt:

ein Honorar von Fünfhundert Thaler
und eins von Dreihundert Thaler

für die besten zwei dem Vereine bis zum 1. Juli 1871 eingereichten Abhandlungen, welche enthalten:

„Eine Kritik der Methoden und Apparate bis zur Verkokung der Steinkohlen.“

Nähere Bestimmungen. Die Arbeit muss die bekannten Verkokungs-Arten und die dazu angewendeten Apparate kritisch beleuchten und den Schluss über die für die einzelnen Kohlensorten in Bezug auf Qualität und Quantität der auszubringenden Koks angewendeten Methoden und Apparate ziehen. Sie soll nicht auf blosse theoretische Spekulationen, sondern auf praktische Erfahrungen gegründet sein und muss die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Steinkohlen wie der Koks ins Auge fassen und soweit als erforderlich durch Proben und Analysen belegen. Die aufgeführten Apparate müssen durch Zeichnungen erläutert sein.

Motive. Es giebt zwar eine Menge von Arbeiten in Zeitschriften und technischen Werken über die Verkokung der Steinkohlen, aber keine ist ausreichend. Es sind zwar die verschiedenen Ofensysteme und sonstigen Vorrichtungen häufig beschrieben, aber es fehlt eine eingehende und substanzirte Kritik derselben. Es hat keinen Nutzen anzugeben, dass man mit einer Ofenart an einem Orte aus bestimmten Kohlen so viel Koks und an einem anderen Orte aus anderen Kohlen mit anderen Oefen so viel erzeuge, wenn nicht die Zusammensetzung der Kohle und Koks, die Gründe des Verlustes u. s. w. aufgeführt sind. Eine rationelle Kritik wird die Grundlage zur richtigen Konstruktion von Apparaten für jede Kohlensorte geben, namentlich auch für die bisher so sehr vernachlässigten mageren Kohlen, und dadurch einen grossen praktischen Nutzen gewähren.

Für die nächste Sitzung (28. März) ist angekündigt:
G. Krämer: Ueber Chlorsubstitutions-Producte des Aethans.

Berichtigungen.

In No. 3.

- Seite 141, Zeile 10 von unten lies: „metallurgischen Processen“ statt „Hochofen“.
Seite 142, Zeile 5 lies: „hervorbringt“ statt „verhindert“;
Zeile 8 lies: „Sauerstoff“ statt „Wasserstoff“.
Seite 144, Zeile 14 lies: „bei Einwirkung von Chromsäure“ statt „(?)“;
Zeile 6 von unten lies: „ HgCu_2J_4 “ statt „ HgCuJ_2 “.
Seite 145, Zeile 18—20 lies: „ist kein Beweis, da sie als durch andere dem Molekül kussere Umstände, bedingt angesehen werden können“ statt „ist ja — Molekül“.

In No. 4.

- Seite 180, Zeile 26 von oben lies: „Ester“ statt „Eisen“.
Seite 195, Zeile 14 von unten lies: „Schwefelsäure, vollständig wenn“ statt: „Schwefelsäure, wenn“.
Seite 196, Zeile 8 von unten lies: „nicht unabhängig“ statt: „nicht abhängig“.
Zeile 4 von unten lies: „Uebergang in β Säure“ statt: „Uebergang in Säure“.
Seite 197, Zeile 15 von oben lies: „jeder Metamorphose“ statt: „jener Metamorphose“.
Seite 207, Zeile 5 von unten lies „unlöslich“ statt „nur löslich“.
Seite 211, Zeile 8 von unten lies: „Verdauung“ statt „Umarbeitung“;
Zeile 2 von unten, sowie
Seite 212, Zeile 4 lies: „Stärke“ statt „Bodensatz“.
Zeile 15 von unten lies „Colley“ statt „Colly“.

Sitzung vom 28. März.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Nach Genehmigung des Protokolls der letzten Sitzung werden als auswärtige Mitglieder gewählt:

die Herren:

R. Böttger, Professor, Frankfurt a. M.
G. A. Hagemann, Fabrikbesitzer, Oresund bei Kopenhagen.
W. Jørgensen, Fabrikbesitzer, Oresund bei Kopenhagen.
König, Dr. phil., Höchst bei Frankfurt a. M.
Emil Kopp, Professor, Turin.
E. Meliss, Dr. phil. aus New-York, Göttingen.
Ed. Oehler, Fabrikbesitzer, Offenbach.
F. Patzschke, Dr. phil., Assistent, Leipzig.
K. Schlömilch, Dr. phil., Leipzig.
Ed. Ullrich, Dr. phil., Fabrikbesitzer, Elberfeld.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

- 1) Licht, Zeitschrift für Photographie, erster Jahrgang, N. 17. (Geschenk von Hrn. Hofphotograph Günther.)
- 2) Dr. K. O. Cech, Berichte des Vereins ostböhmischer Zuckerfabrikanten. (Geschenk des Verfassers.)
- 3) Annalen der Landwirthschaft in den Königl. Preussischen Staaten, nebst
- 4) Wochenblatt dieser Annalen, im Austausch gegen die Berichte der Gesellschaft.

Mittheilungen.

78. G. Kraemer: Ueber die Nebenproducte, welche bei der Fabrication des Chlorals entstehen.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XLVII, vorgetragen vom Verf.)

In einem vor Kurzem der Gesellschaft vorgelegten Aufsatz*) „Ueber die Darstellung der Aethylamine im Grossen“ hat Hr. Prof. Hofmann eine glückliche Verwerthung des bei der Chloralfabrikation als Nebenproduct auftretenden Choraethyls kennen gelehrt. Er führt bei dieser Gelegenheit an, dass sich bei dem Siedepunkte des Wassers, der Temperatur, bei welcher er arbeitete, ein gewisser Theil des von

*) Hofmann, Diese Berichte 1870, S. 109.

ihm benutzten Materials der Einwirkung des Ammoniaks entzog und dass er in demselben höher gechlorte Producte vermuthete.

Die von Prof. Hofmann benutzte Flüssigkeit war die niedrigst siedende Fraction eines öligen Körpers, der bei der Fabrikation des Chlorals in der hiesigen Schering'schen Fabrik sowohl von den Waschwässern, als auch von den eigens dazu aufgestellten Condensationsballons zurückgehalten wird. Durch das freundschaftliche Entgegenkommen des Hrn. Dr. Schäffer, der in genannter Fabrik den die organische Chemie betreffenden Theil der Arbeiten zu leiten hat, war ich im Stande, die sämmtlichen Producte, welche bei der industriellen Gewinnung des Chlorals auftreten, einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, und ich erlaube mir hiermit der Gesellschaft die ersten Resultate dieser Arbeit vorzulegen.

Da das bei der Bildung des Chlorals erzeugte Chloräthyl auf seinem Wege bis zum Austritt in die freie Luft mit überschüssigem Chlor in Berührung ist, so war es von vornherein wahrscheinlich, dass sich in dem öligen Körper die ganze Reihe der zuerst von Hrn. Regnault *) in grösserem Maassstabe dargestellten gechlorten Chloräthyle vorfinden würde. Meine Arbeiten haben diese Vermuthung zum grösseren Theile bestätigt. Wenn ich bei meinen Versuchen nicht immer zu ganz denselben Resultaten gelangt bin, wie Hr. Regnault, so habe ich dies nur dem ausgiebigen Material zu danken, welches in solcher Quantität wohl kaum einem Chemiker durch die Hände gegangen sein dürfte.

Als Ausgangspunkt meiner ersten Versuche benutzte ich etwa zehn Pfund einer Flüssigkeit, von welcher das Chloräthyl soviel wie möglich abdestillirt war. Da sie stark sauer reagirte, wusch ich sie mit Wasser, Sodalösung und endlich, um sie zu trocknen, mit concentrirter Schwefelsäure, die, wie es schien keine Einwirkung auf sie ausübte. Bei der Destillation spaltete sich die Flüssigkeit in eine Anzahl Fractionen, von denen die niedrigste von 40° — 60°, die höchste nicht über 120° siedete. In dem Destillirkolben blieb ein theeriges Product, aus dem Alkohol keinen festen Chlorkohlenstoff auszuziehen vermochte. Wiederholtes Fractioniren führte zu dem Resultat, dass grössere Mengen von Flüssigkeiten sich zuerst bei etwa 60°, dann bei 80° und endlich bei über 100° ansammelten.

Diese so erhaltenen Fractionen zeigten gegen alkoholisches Kali ein ganz verschiedenes Verhalten. Die niedrigst siedende mischte sich damit ohne Erwärmung und schied selbst nach längerer Zeit kaum etwas Festes aus derselben ab. Die zweite erwärmte sich mit dem Alkali ein wenig unter Abscheidung nicht unerheblicher Mengen von Chlorkalium. Wurde endlich die dritte mit alkoholischem Kali zu-

*) Regnault, Ann. Chem. Pharm. XXXIII S. 310.

sammengebracht, so kam das Gemisch sofort ins Sieden und erstarrte nach kurzer Zeit, indem sich reichliche Mengen von Chlorkalium abschieden. Der Weg, die Körper zu reinigen, war somit gegeben. Ich versetzte die beiden niedrigsiedenden Fractionen in der Kälte mit überschüssigem alkoholischen Kali, destillierte, wusch und trocknete; die höher siedende Flüssigkeit wurde fractionirt.

Gechlortes Chloräthyl — Chloräthyliden.

Regnault hat bekanntlich für das erste Product der Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl den Siedepunkt auf 64° angegeben und man war deshalb noch zweifelhaft, ob das bei 60° siedende Chloräthyliden und das eben genannte Product identisch seien. Durch Hrn. Beilstein's*) Arbeiten ist die Identität dieser beiden Körper allerdings fast zur Gewissheit erhoben worden. Es blieb nur noch übrig, die Uebereinstimmung auch der Siedepunkte nachzuweisen, da Hr. Beilstein nur angiebt, dass eine bei 60° übergehende Fraction bei der Analyse genügend gute Zahlen geliefert habe. Hat man bedeutendere Mengen zur Verfügung und fractionirt nach vorhergegangener Behandlung mit alkoholischem Kali, so gelingt es leicht, nachzuweisen, dass das gechlorte Chloräthyl in der That bei 60° siedet. Es ist mir gelungen aus der Flüssigkeit, welche ich zur Untersuchung gewählt hatte, mehrere Pfunde eines constant bei 60° siedenden Körpers abzuscheiden, dessen Reinheit durch die Bestimmung der Dampfdichte

Versuch 49,54 Theorie 49,50

und dessen Identität mit dem aus Aldehyd dargestellten Chloräthyliden durch eine Reaction festgestellt wurde, die ich mir erlaube, in einer zweiten Mittheilung ausführlicher zu beschreiben.

Aethylendichlorid.

Der zweite Körper, dessen Gegenwart in den Chloriden ich festzustellen vermochte, siedete bei 85° . Ich glaubte zunächst das von Hrn. Regnault bei dem Einwirken von Chlor auf Chloräthylen erhaltene zweifach gechlorte Chloräthyl, das Methylchloroform in den Händen zu haben; nur der um 10° höhere Siedepunkt machte mich zweifelhaft. Ein näheres Studium des Körpers, zumal das Verhalten gegen alkoholisches Kali in der Wärme, zeigte mir bald, dass derselbe nichts anderes als Aethylendichlorid war. Der Siedepunkt, eine Chlorbestimmung

Versuch 71,4 Theorie 71,8

und zwei Dampfdichtebestimmungen

Versuch 49,9; 50,3 Theorie 49,5

konnten in dieser Beziehung keinen Zweifel lassen. Es war in der

*) Beilstein, Ann. Chem. Pharm. CXIII, 110.

That Aethylendichlorid und zwar in sehr reichlicher Menge. Die Bildung dieses Körpers durch Einwirken von Chlor auf Chloraethyl ist meines Wissens noch nicht beobachtet worden, und da man wohl nicht annehmen kann, dass bei dem Chloralbildungsprocess Aethylen auftritt, so muss man das Aethylendichlorid als ein directes Product der Einwirkung des Chlors auf das Chloraethyl ansprechen. Die vielfach gemachte Erfahrung, dass das Chlor bei seiner Einwirkung auf einen schon gechlorten Kohlenwasserstoff zunächst immer in die gechlorte Gruppe eintritt, findet sich also in diesem Falle nicht bestätigt. Angesichts der beträchtlichen Mengen von Aethylendichlorid, welche sich bei der Chloralbereitung bilden, muss es auffallend erscheinen, dass Hr. Regnault in den Producten der Einwirkung des Chlors auf das Chloraethyl Aethylendichlorid nicht aufgefunden hat. Es wird aber der Verlauf der Reaction bei dem, wie es auf den ersten Blick scheint, dem Regnault'schen Verfahren ganz analogen Process um so seltsamer, als es mir bis jetzt nicht gelungen ist, eine bei 75° , welche Temperatur Hr. Regnault als den Siedepunkt des zweifach gechlorten Chloraethyls angiebt, siedende Flüssigkeit zu erhalten. Wenn der fragliche Körper in dem von mir untersuchten Producte überhaupt vorhanden ist, so kann er nur in kleinster Menge darin sein. Ich habe nämlich etwa $1\frac{1}{2}$ Kilo der bei der Reindarstellung von Chloraethyliden und Aethylendichlorid erhaltenen Fraction, die zwischen 60° — 84° siedete, so fractionirt, dass ich zunächst die unter 70° und über 80° übergehenden Antheile entfernte, dann, indem ich die Siedepunktsgrenzen immer enger zog, Antheile zu erhalten versuchte, die zwischen 75° — 78° übergingen. Der einfachste Weg, die Natur dieser kaum mehr als 50 Gramm betragenden Flüssigkeit festzustellen, schien die Dampfdichtebestimmung. Man hat nämlich:

	Dampfdichte
Chloraethyliden	49,5
Aethylendichlorid	49,5
zweifach gechlortes Chloraethyl	66,75

Lag hier ein Gemenge von Chloraethyliden (Siedepunkt 60°) und Aethylendichlorid (Siedepunkt 85°) vor, so musste bei der Dampfdichtebestimmung trotz des erhöhten Siedepunkts eine von der des Chloraethylidens nur wenig verschiedene Zahl erhalten werden. War andererseits die Siedepunkterhöhung durch die Gegenwart erheblicher Mengen von zweifach gechlortem Chloraethyl bedingt, so musste auch die Dampfdichte wesentlich erhöht werden. In drei Versuchen, welche mit der Fraction zwischen 75° und 78° , sowie der von 70° — 75° an gestellt wurde, ergaben sich die Zahlen

52,4. 52,9. 51,4.

Der Schluss scheint daher zulässig, dass die zwischen 61° und 84°

siedende Flüssigkeit wesentlich aus einer Mischung von Chloraethylen und Aethylendichlorid bestanden haben müsse.

Gechlortes Aethylendichlorid.

Ebensowenig wie das Methylchloroform $\text{CH}_3, \text{CCl}_3$ habe ich bis jetzt das gechlorte Methylchloroform $\text{CH}_2\text{Cl}, \text{CCl}_3$, dessen Siedepunkt Hr. Regnault zu 102° angiebt, in dem mir zur Verfügung stehenden Material aufgefunden, ein Umstand, der, nachdem die Abwesenheit wenigstens grösserer Mengen Methylchloroform constatirt war, nicht befremden kann. Dagegen ist es mir, wie dies nicht anders zu erwarten war, gelungen, das mit dem Methylchloroform isomere gechlorte Aethylendichlorid in ansehnlicher Menge zu erhalten, für dessen Reindarstellung ich allerdings wieder das Fractioniren zu Hilfe nehmen musste. Dieser Körper, welcher zuerst von Regnault durch Einwirken von Chlor auf Aethylendichlorid erhalten wurde, hat sehr charakteristische Eigenschaften. Er siedet bei 115° und setzt sich mit alkoholischem Kali schon in der Kälte in zweifach gechlortes Aethylen und Salzsäure um. Der Körper wurde sowohl durch eine Chlorbestimmung

Versuch 78,9. Theorie 79,7

als auch durch zwei Dampfdichtebestimmungen identificirt

Versuch 66,62. 68,12. Theorie 66,75.

Zweifach gechlortes Aethylen.

Das Zersetzungsproduct des gechlorten Aethylendichlorids, das zweifach gechlorte Aethylen CHCl, CHCl , ist ebenfalls schon von Hrn. Regnault beschrieben. Der Siedepunkt wird von diesem Chemiker zwischen 35° und 40° angegeben; eine grössere Menge, die ich mir verschaffen konnte, erlaubte mir, denselben zu 37° festzustellen. Die bereits von Regnault beobachtete Eigenthümlichkeit, sich ungemein leicht in eine weisse amorphe Masse umzuwandeln, zeigte auch mein Product. Ganz frisch destillirt und frei von höher siedenden Chloriden trübt sich die Anfangs wasserklare Flüssigkeit schon nach einer Stunde, welchem Umstande es auch zuzuschreiben ist, dass die Dampfdichtebestimmung eine etwas zu hohe Zahl lieferte:

Versuch 49,35 Theorie 48,50.

Eine Chlorbestimmung, die ich von dem schon umgewandelten Körper unternahm, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast vollkommen unlöslich ist und auf Platinblech unter Abgabe von Salzsäure verkohlt, zeigte, dass seine Zusammensetzung genau dieselbe geblieben ist.

Versuch 73,06 Theorie 73,20.

*) Regnault, Gerhardt *Traité de Chim. org.* II. p 216.

Eine der Polymerisation dieses Körpers analoge Erscheinung ist übrigens auch schon von Prof. Hofmann *) bei dem Bromvinyl (einfach gebromten Aethylen) beobachtet worden, und es scheint demnach die Fähigkeit, sich zu polymerisiren, den substituirten Aethylenen überhaupt anzugehören.

Höher gechlorte Producte habe ich in dem, wie oben angegeben, gereinigten Material nicht aufgefunden, doch sind dieselben sicher vorhanden, denn ich habe aus einer andern Quantität Rohmaterial, bei dem ich das Waschen mit Schwefelsäure unterliess, bis 150° und darüber siedende Körper erhalten, über die ich in einer spätern Mittheilung berichten werde.

79. G. Kraemer: Ueber eine neue Bildungsweise des Collidin.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XLVIII: Vorgetr. vom Verf.)

Um den letzten Zweifel zu beseitigen, ob das beim Einwirken von Chlor auf Chloräthyl erhaltene Chloräthyliden identisch sei mit demjenigen, welches die HH. Wurz und Geuther mittelst Phosphor-pentachlorid's aus dem Aldehyd erhielten, habe ich nach einer Reaction gesucht, welche im Stande war, die Frage endgültig zu entscheiden.

Zu dem Ende wurden beide Körper mit alkoholischem Ammoniak eingeschlossen und im Wasserbade digerirt. Nach zwölfstündigem Erhitzen hatte nur eine äusserst geringe Einwirkung stattgefunden. Erhöhte ich dagegen die Temperatur auf 160°, so war nach Verlauf von zwölf Stunden die ganze Röhre mit Salmiakkrystallen durchsetzt und in dem Alkohol fand sich neben Ammoniak eine ölige Base. Die freie Base, welche man, wenn an Stelle alkoholischen Ammoniak's wässriges Ammoniak genommen war, gleich als ölige Schicht auf der Salmiakschicht schwimmend findet, scheint, soweit meine Versuche reichen, neben Salmiak das einzige Product der Einwirkung von Ammoniak auf Chloräthyliden zu sein. Nach dem Trocknen über Kali wurde sie destillirt und nach nochmaliger Rectification bei 180—182° siedend gefunden. Der charakteristische Geruch, der Siedepunkt und der Platingehalt des ausserordentlich schön krystallisirenden Platinsalzes

Versuch 29,8, Theorie 30,0,

liessen mir keinen Zweifel, dass ich die Base



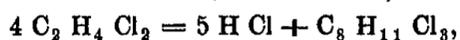
in den Händen hatte, welche Hr. Baeyer**) aus dem Aldehydammoniak erhalten und die er bis auf das Verhalten des salzsauren Salzes gegen Quecksilberchlorid mit dem von Hrn. Anderson***) aus dem Thieröl dargestellten Collidin identisch gefunden hatte.

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CXV. 249.

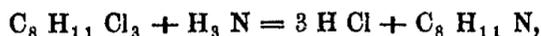
**) Baeyer. Diese Berichte, 1869. 398.

***) Anderson. Chem. Pharm. XC. IV. 360.

Nach dem ersten Blick könnte man versucht sein, das Entstehen dieser Base einer vorhergegangenen Bildung von Aldehyd zuzuschreiben. Hr. Geuther*) hat es aber bekanntlich vergeblich versucht, aus dem Chloraethyliden durch Erhitzen mit alkoholischem Kali Aldehyd zu erhalten. Bei seinen Versuchen resultirte nichts anderes als Chlorvinyl. Wenn nun auch Carius**) durch Erhitzen von Bromäthyliden mit Phosphoroxybromid Bromäthylen und aus diesem wieder durch Einwirken von Wasser bei 180° Aldehyd erhalten hat, so kann man sich doch nur schwer entschliessen, für diese äusserst glatte Reaction einen so complicirten Mechanismus anzunehmen. Einfacher scheint er als eine Condensation des Chloraethylidens, wie sie häufig genug bei dem Aldehyd beobachtet worden ist. Man könnte sich denken, dass vier Moleküle Chloraethyliden sich unter Austritt von fünf Molekülen Salzsäure zu einem Trichlorid condensirt hätten,



welches, auf ein Molekül Ammoniak wirkend, die Bildung des Collidins veranlasst.



Ein solches Trichlorid würde dem Allyltribromid entsprechen, mit dessen Hülfe Hr. Prof. Baeyer***) das Picolin erhalten hatte. Auch mit der chemischen Natur des Collidins, welches bekanntlich eine tertiäre Base ist, würde diese Auffassung vollkommen übereinstimmen. Dass das Chloraethyliden fähig ist, sich zu condensiren, dafür spricht sein Verhalten bei höherer Temperatur. Erhitzt man Chloraethyliden für sich im zugeschmolzenen Rohr auf 180°, so spaltet sich Salzsäure ab und es bilden sich Condensationsproducte, die noch einer näheren Untersuchung unterzogen werden müssen. Die Möglichkeit, sich grosse Mengen reinen Chloraethylidens aus den Nebenproducten der Chloralfabrikation zu verschaffen, so wie die Leichtigkeit und Einfachheit, mit welcher das Chloraethyliden, so ganz verschieden von dem ihm isomeren Aethylendichlorid, auf das Ammoniak einwirkt, erlauben das Collidin in jeder Menge und vollkommener Reinheit darzustellen.

Auch lässt es sich nicht verkennen, dass die von mir beobachtete Bildungsweise des Collidins für die Speculation über die Natur dieses Körpers neue Anhaltspunkte bietet. Ich werde indessen, da ich weiss, dass Hr. Prof. Baeyer im Augenblick mit dieser Frage beschäftigt ist, in dieser Richtung nicht weiter arbeiten. Wohl aber gedenke ich einige Versuche über die Einwirkung des Chloraethylidens auf einige Aminbasen anzustellen, die mich vielleicht zu den den Aethylenbasen

*) Geuther. Ann. Chem. Pharm. CV. 321.

**) Carius. Ann. Chem. Pharm. Suppl. III. 287.

***) Baeyer. Diese Berichte. 1869. 399.

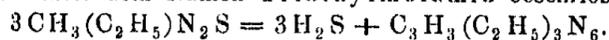
isomeren Diaminen des Aldehyd's führen, welche von Hrn. H. Schiff*) für das Anilin z. B. bereits dargestellt sind. Möglich aber auch, dass nur condensirte Ammoniake gebildet werden.

80. A. W. Hofmann: Ueber substituirte Melamine.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XLIX; vorgelegt vom Verf.)

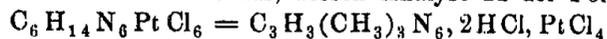
Die Thatsachen, welche ich heute der Gesellschaft vorzulegen mir erlaube, wurden bei der weiteren Ausführung von Versuchen ermittelt, über die ich bereits in einer früheren Sitzung berichtet habe.**)

In einem Aufsätze, zur Geschichte der geschwefelten Harnstoffe, habe ich gezeigt, dass der monoäthylirte Sulfoharnstoff bei der Entschwefelung mit Blei- oder Quecksilberoxyd in eine Base übergeht, welche ich unter dem Namen Triäthylmelamin beschrieben habe:



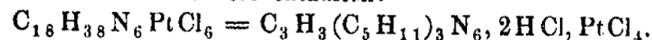
Bei der Fortsetzung dieser Versuche habe ich zunächst constatirt, dass der monomethylirte und der monoamylirte Harnstoff bei der Entschwefelung mit Bleioxyd das entsprechende trimethylirte und triamylirte Melamin liefern.

Das Trimethylmelamin krystallisirt aus Wasser sowohl, als auch aus Alkohol in feinen, farblosen Prismen, die eine stark alkalische Reaction besitzen und sich beim Erhitzen verflüchtigen, ohne vorher zu schmelzen. Aus der mit möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung der Base scheiden sich auf Zusatz von Platinchlorid gut ausgebildete Blättchen eines in Wasser und Alkohol ziemlich unlöslichen Platinsalzes aus, dessen Analyse zu der Formel



führte. Das Trimethylmelamin wird wie die entsprechende Aethylverbindung durch Salzsäure unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt. Es ist mir indessen nicht gelungen, das offenbar hier zunächst auftretende Trimethylmelamin festzuhalten; die Reaction geht alsbald weiter.

Das aus dem wohlkrystallisirten Amylsulfoharnstoff, dessen Schmelzpunkt bei dieser Gelegenheit zu 93° gefunden wurde, dargestellte Triamylmelamin wird als ein stark alkalischer, zäher Syrup erhalten, der selbst nach langem Stehen nicht fest wird. Er ist unlöslich in Wasser und wässriger Salzsäure. Die Lösung des salzsauren Salzes in Alkohol liefert auf Zusatz von Platinchlorid ein Haufwerk von gelben Krystallen, welche löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol sind. Sie enthalten:



*) Schiff. Ann. Chem. Pharm. Suppl. III. 343.

**) Hofmann, Berichte 1869. 600.

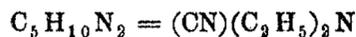
Auch bei dem Triamylmelamin liess sich beim Kochen mit Salzsäure ohne Schwierigkeit das Austreten von Ammoniak nachweisen. Allein auch in dieser Reihe wollte es nicht gelingen, aus den Zeretzungsproducten das substituirte Ammelin zu isoliren.

Schon in meiner ersten Mittheilung über diese Klasse von Verbindungen habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass die substituirten Melamine nicht das directe Entschweflungsproduct der geschwefelten Harnstoffe sind*). dass ihrer Entstehung vielmehr die Bildung der substituirten Cyanamide vorausgehe. Was ich damals vermuthete, ist mir durch neue Versuche, die ich zumal in der Aethyl- und Phenylreihe ausgeführt habe, zur Gewissheit geworden. Das directe Entschweflungsproduct des Monoäthylharnstoffs ist nicht alkalisch, krystallisirt nicht, liefert kein krystallinisches Platinsalz. Erst nach mehrmaligem Eindampfen auf dem Wasserbade wird das Product plötzlich alkalisch, krystallisirt alsdann bei der Berührung mit einem Glasstabe und liefert das charakteristische wawellitartig krystallisirende Platinsalz.

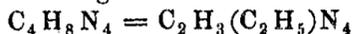
Für die Richtigkeit der Interpretation, dass sich hier zunächst Aethylecyanamid gebildet habe, welches erst später in Triäthylmelamin übergang, liess sich noch ein weiterer Beweis in dem Verhalten des auf gewöhnliche Weise dargestellten Aethylecyanamids beibringen. Dieser Körper ist, ebenso wie das Methylecyanamid und Phenylecyanamid, den Chemikern aus den schönen Untersuchungen von Cahours und Cloëz bekannt**), welche diese Substanzen durch Behandlung der betreffenden Aminbasen mit gasförmigem Chlorcyan erhalten haben. Beim Einleiten von Chlorcyangas in eine ätherische Lösung von Aethylamin habe ich in der That genau die Erscheinungen beobachtet, welche die genannten Chemiker beschreiben. Die von dem ausgeschiedenen Aethylaminchlorhydrat abfiltrirte ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdampfen des Aethers das Aethylecyanamid als einen neutralen unkrystallinischen Syrup, welcher mit Salzsäure und Platinchlorid kein krystallinisches Platinsalz bildete, sich also gerade so verhielt, wie das Entschweflungsproduct des Monoäthylsulfoharnstoffs. Zwei bis dreimal in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade eingedampft, lieferte dieser Syrup eine alkalische Flüssigkeit, aus der sich prachttvolle Krystalle absetzten, welche alle Eigenschaften des aus dem Sulfoharnstoff dargestellten triäthylirten Melamins besaßen. Nach dieser Beobachtung nimmt denn auch die Umbildung durch die Wärme, welche Cahours und Cloëz für das Aethylecyanamid angeben, eine einfachere Form an. Diese Chemiker fanden, dass sich bei der Destillation des Aethylecyanamids eine bei 190° siedende Flüssigkeit von der Formel

*) Hofmann. Berichte 1869, 602.

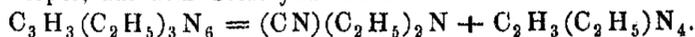
**) Cahours und Cloëz, Ann. Chem. Pharm. XL., 91.



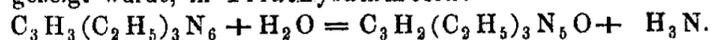
bildet, welche Cahours und Cloëz als Diäthylcyanamid erkannt haben, während gleichzeitig eine feste krystallinische Base entsteht, welche die Zusammensetzung



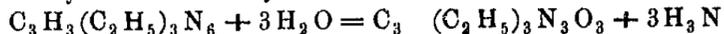
besitzt und die ich als Aethylidicyandiamid ausprechen möchte. Offenbar sind diese Verbindungen keine directen Zersetzungsproducte des Aethylcyanamids, sondern entstehen aus dem bereits polymerisirten Körper, aus dem Triäthylmelamin:



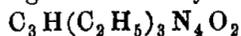
Die Zersetzungsproducte des Triäthylmelamins sind, wie schon die hier aufgeführte Umbildung durch die Wärme andeutet, in mehr als einer Beziehung interessant. Die Möglichkeit, diesen Körper mittelst Chlorcyan auf eine einfachere und weniger kostspielige Weise darzustellen, als aus dem äthylirten Sulfoharnstoff, hat mich veranlasst, die Umwandlungen des triäthylirten Melamins etwas genauer zu untersuchen. Für heute will ich nur bemerken, dass das Triäthylmelamin in der That, wie ich dies bereits früher vermuthet hatte*) durch längere Behandlung mit Säuren unter Ammoniakabspaltung und Aufnahme von Wasser in Cyanursäureäthyläther übergeht. Beim einfachen Aufkochen mit Salzsäure verwandelt es sich, wie schon gezeigt wurde, in Triäthylammelin:



Durch mehrstündige Digestion mit Salzsäure in geschlossener Röhre entsteht Cyanursäureäthyläther



welcher durch seine physikalischen Eigenschaften, zumal durch seinen Schmelzpunkt (85°) und durch seine Zersetzungsproducte identificirt wurde. Das zwischen dem Triäthylammelin und dem Cyanursäureäthyläther in der Mitte liegende Triäthylammelinid



habe ich bis jetzt trotz vieler Versuche nicht fassen können.

Ich habe mir das Vergnügen nicht versagen wollen, das hier für die Aethylkörper Ermittelte schliesslich auch noch einmal in der Phenylreihe zu beobachten.

Es wurde also zunächst der Monophenylharnstoff*) entschwefelt, den ich vor längerer Zeit bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenylsenföel erhalten hatte.**). Wie nach den Ergebnissen in der Aethylreihe zu erwarten stand, liefert dieser Körper bei der Behandlung mit Bleioxyd keinen sauerstoffhaltigen Harnstoff, sondern es ent-

*) Hofmann, Berichte 1869, 605.

***) Hofmann, Lond. Roy. Soc. Proc. LX, 276.

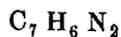
steht zunächst Phenylcyanamid mit all den Eigenschaften, welche Cahours und Cloëz dem durch die Einwirkung von Chlorcyan auf Anilin erhaltenen Körper beilegen. Die von dem Bleisulfid abfiltrirte alkoholische Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade eine durchsichtige, spröde colophoniumartige Masse, welche keinerlei krystallinische Structur zeigt. Wird dieselbe aber in Alkohol wieder gelöst, und einige Stunden lang gelinde erwärmt, so beginnen sich beim Erkalten Krystalle auszuscheiden. Aehnliche Krystallbildung erfolgt auch nach mehrtägigem Stehen in der Kälte. Es gelingt jedoch nicht leicht, die ganze Menge der colophoniumartigen Masse in Krystalle überzuführen.

Diese Krystalle sind in Alkohol und Aether ausserordentlich löslich; aus letzterem krystallisirt die Verbindung in zolllangen concentrisch vereinigten Nadeln; in Wasser ist dieselbe schwer löslich. Die Krystalle schmelzen schon bei 36—37°; einmal geschmolzen, erstarren sie nur äusserst langsam, gewöhnlich erst bei der Berührung mit einem festen Körper. Auch in Salzsäure sind sie vollkommen unlöslich und es gelingt nicht, eine Platinverbindung aus denselben darzustellen. Die leicht schmelzbaren Krystalle sind nichts anderes als das Phenylcyanamid.

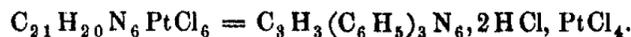
Schon bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt sich das Phenylcyanamid nach längerer Zeit in Triphenylmelamin, welches sich alsbald durch seine viel geringere Schmelzbarkeit zu erkennen giebt. Der Uebergang in die trimoleculare Verbindung scheint um so leichter zu erfolgen, je reiner der monomoleculare Körper ist. Das auf dem Wasserbade geschmolzene vollkommen reine Amid erstarrt oft schon nach einigen Augenblicken zu dem bei weit höherer Temperatur als der Siedepunkt des Wassers schmelzenden Triphenylmelamin.

Die polymerisirte Verbindung, behufs völliger Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, stellt wohl ausgebildete, pyramidal abgegrenzte Prismen dar, welche in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem sehr schwer löslich sind; in Alkohol und Aether, zumal in der Wärme, sind sie leicht löslich. Die kochend gesättigte, wässrige Lösung setzt den Körper beim Erkalten in haarfeinen Nadeln ab. Die Krystalle schmelzen, ohne eine Veränderung zu erleiden, bei 162—163°.

Die Analyse weist diesem Körper als einfachsten Ausdruck die Formel



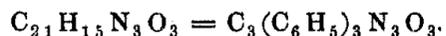
an; allein die Untersuchung des Platinsalzes, welches als ein gelber, gut krystallisirter Niederschlag fällt, zeigt unzweideutig, dass hier die trimoleculare Verbindung vorliegt. Das Platinsalz hat nämlich die Formel:



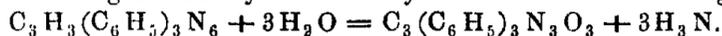
Die schwer schmelzbaren Krystalle stellen also das triphenylirte Melamin dar, welches aus dem durch Entschweflung des Monophenylharnstoffs zunächst gebildeten Phenyleyanamids durch Polymerisation entstanden ist.

Ich habe mich durch den Versuch überzeugt, dass das nach dem Verfahren von Cahours und Cloëz durch Behandlung von Anilin mit Chloreyan erhaltene Phenyleyanamid beim längeren Erwärmen gleichfalls in Triphenylmelamin übergeht, welches durch das Studium seiner Eigenschaften, zumal seines Schmelzpunktes und seiner Zersetzungsproducte, mit dem durch Entschweflung des Monophenylharnstoffs gewonnenen identificirt wurde. Bei der Darstellung des Phenyleyanamids durch Einwirkung von Chloreyan auf Anilin wurde in einigen Darstellungen der gesuchte Körper beim Verdampfen des Aethers Anfangs auch in Gestalt einer zähen zu einer colophoniumartigen Substanz erstarrenden Harzmasse erhalten, welche nur allmählig in den krystallinischen Zustand überging. Bei anderen Darstellungen, in denen frisch destillirtes, vollkommen farbloses Anilin angewendet worden war und das Chloreyan gas im Ueberschuss angewendet wurde, blieb das Phenyleyanamid beim Verdampfen des Aethers im Zustande völlig reiner Krystalle vom Schmelzpunkt 36° zurück. Bei der so erhaltenen, vollkommen reinen Substanz erfolgt der Uebergang in die trimoleculare Verbindung mit besonderer Leichtigkeit.

Nach den Erfahrungen, welche ich über die Veränderungen des Triäthylmelamins unter dem Einflusse der Säuren eingesammelt hatte, lag der Gedanke nahe, auch das Verhalten des Triphenylmelamins gegen Säuren zu studiren. Schon Aufkochen mit Chlorwasserstoffsäure ist hinreichend, um aus dem triphenylirten Melamin Ammoniak abzuspalten; allein wenn es mir schon bei der triäthylirten Base nicht gelungen ist, sämtliche von der Theorie in Aussicht gestellten Verbindungen zu erhalten, ist die Ansbeute bei dem Triphenylkörper noch unergiebig gewesen. In der That ist es mir weder geglückt, ein triphenylirtes Ammelin, noch ein triphenylirtes Ammelid darzustellen. Erhält man eine mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung von Triphenylmelamin kurze Zeit im Sieden, so scheiden sich beim Erkalten glänzende Prismen aus, welche nichts anderes sind, als cyanursäures Phenyl



dessen Bildung der des Cyanursäureäthyläthers vollkommen analog ist:



Der Cyanursäurephenyläther setzt sich aus der salzsauren alkoholischen Lösung nur langsam ab. Man kürzt die Darstellung, indem man die saure Lösung mit Alkali abstumpft, zur Trockne verdampft und den durch Wasser von Salz befreiten Rückstand aus siedendem Alkohol unkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise sehr schöne,

wohl ausgebildete, farblose Prismen mit grader Endfläche, welche bei 264° schmelzen. Der cyanursäure Phenyläther ist in kaltem und siedendem Wasser unlöslich; in kaltem Alkohol ist er schwer, leichter in siedendem löslich; auch in Aether löst er sich auf. Vergeblich hatte ich gehofft, das cyanursäure Phenyl bei der Destillation sich gradezu in cyansaures Phenyl (Carbanil), dessen Darstellung noch immer die grösste Schwierigkeit bietet, übergehen zu sehen. Der cyanursäure Phenyläther lässt sich zum grossen Theile ohne Zersetzung verflüchtigen, obgleich der heftig riechende, thränenreizende Dampf, welcher sich entwickelt, die Spaltung eines Theiles des Cyanursäurephenyläthers nicht verkennen lässt.

Das Phenylcyanurat, welches sich aus dem Triphenylmelamin bildet, ist offenbar identisch mit dem Körper, welchen ich früher*) durch Polymerisation des Phenylecyanats mittelst Triäthylphosphius erhalten habe. Leider besass ich von dem so dargestellten Körper keine Probe mehr, um einen letzten Zweifel, der noch bleiben könnte, durch den Versuch zu entfernen. Ich beabsichtige aber das Studium des Phenylcyanats wieder aufzunehmen und werde alsdann Gelegenheit nehmen, diese Beobachtung nachzutragen.

Hrn F. Hobrecker bin ich für die mir bei Anstellung der beschriebenen Versuche geleistete Hülfe zu bestem Danke verpflichtet.

81. A. W. Hofmann und Otto Olshausen: Ueber die Isomeren der Cyanursäure-Aether.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium I.; vorg. von Hrn. A. W. Hofmann.)

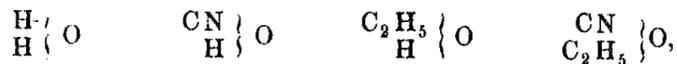
Schon vor längerer Zeit hat Hr. Cloëz**) unter dem Namen Cyanätholin einen merkwürdigen Körper beschrieben, welcher die Zusammensetzung des Cyansäureäthyläthers, aber keineswegs die Eigenschaften desselben besitzt. Von letzterem unterscheidet er sich namentlich in seinem Verhalten zu den Alkalien, welche nach den Beobachtungen von Cloëz Ammoniak, nicht Aethylamin, aus demselben entwickeln. Mit den Säuren vereinigt sich das Cyanätholin nach Cloëz zu krystallisirbaren Salzen, von denen indessen bis jetzt nicht ein einziges genauer untersucht worden ist. Ueberhaupt ist es auffallend, wie wenig sich die Aufmerksamkeit der Chemiker diesem merkwürdigen Körper zugelenkt hat. Hr. Cloëz hat sich mit der Entdeckung des Cyanätholins und der Feststellung seiner Zusammensetzung begnügt; er ist kaum mehr auf diesen Gegenstand zurückgekommen. Von Arbeiten anderer Chemiker, welche das Cyanätholin betreffen, sind uns nur einige wenige, aber nicht unwichtige Versuche von Hrn. Gal***) be-

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Supp. I, 57.

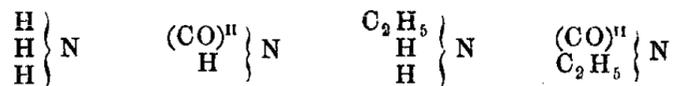
***) Cloëz, Compt. Rend. XLIV. 482 und Ann. Chem. Pharm. CII. 354.

***) H. Gal, Compt. Rend. LXI. 527 und Ann. Chem. Pharm. CXXXVII. 127.

kannt geworden. Nach seinen Beobachtungen verwandelt sich das Cyanätholin bei der Behandlung mit Kalilauge in Kaliumcyanat und Alkohol, bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure in Cyanursäure und Chloräthyl; und Gal und Cloëz sprechen in Folge dieser Erfahrungen die Ansicht aus, das Cyanätholin sei der wahre Aether der Cyansäure welcher auf den Typus Wasser zu beziehen sei:

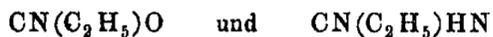


während das schon früher bekannte Aethylcyanat des Hrn. Würtz dem Typus Ammoniak entspreche



Es braucht kaum erwähnt zu werden, wie vollkommen diese Auffassung durch die seit jener Zeit erfolgte Entdeckung der Isonitrile und der den Schwefelcyanwasserstoffsäureäthern isomeren Senföle bestätigt worden ist.

Die Bildung des Cyanätholins, welches bekanntlich durch die Einwirkung des Chlorcyans auf Natriumäthylat erhalten wird, begründet eine nahe Beziehung dieses Körpers zu dem von den HH. Cahours und Cloëz*) entdeckten Aethylcyanamid, welches bei der Behandlung von Aethylamin mit Chlorcyan entsteht. Dasselbe Agens auf äthylirtes Wasser und äthylirtes Ammoniak einwirkend, veranlasst die Bildung in dem einen Falle von Aethylcyanat, in dem andern von Aethylcyanamid. Wenn nun aber eine gewisse Analogie zwischen Cyanätholin und Aethylcyanamid, die sich vielleicht am besten in den Formeln



spiegelt, nicht zu verkennen ist, so mussten die Beobachtungen über die leichte Polymerisation des Aethylcyanamids, über welche der Eine von uns erst heute noch der Gesellschaft Mittheilung gemacht hat, ganz naturgemäss die Frage anregen, ob sich das Cyanätholin nicht in ähnlicher Weise werde polymerisiren lassen, wie das Aethylcyanamid, in anderen Worten, ob nicht auch eine Reihe von Verbindungen existire, welche den bereits bekannten Cyanursäureäthern isomer sind.

Die zur Lösung dieser Frage unternommenen Versuche sind in der Methyl-, Aethyl-, Amyl- und Phenylreihe angestellt worden.

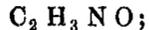
Wir beginnen unsere Mittheilung mit der Beschreibung der Versuche in der Methylreihe, obwohl wir ursprünglich in der Aethylreihe gearbeitet haben, weil uns grade die Methylkörper alsbald die befriedigendsten Aufschlüsse geliefert haben.

*) Cahours und Cloëz, Ann. Chem. Pharm. XC, 91,

Versuche in der Methylreihe.

Leitet man einen Strom von Chlorcyan gas in eine verdünnte methylalkoholische Lösung von Natriummethylat — wir haben in der Regel 20 Grm. Natrium in etwa 400 Grm. wasserfreien Methylalkohols aufgelöst — so scheidet sich eine reichliche Menge von Kochsalz aus. Führt man mit dem Einleiten fort, bis die Flüssigkeit nach Chlorcyan riecht, und destillirt alsdann den überschüssigen Methylalkohol ab, so bleibt ein braunes Oel zurück, demjenigen ähnlich, welches Cloëz bei dem entsprechenden Versuche in der Aethylreihe erhalten und unter dem Namen Cyanätholin beschrieben hat. Dieses Oel bleibt oft lange flüssig; zum öfteren aber erstarrt es nach einiger Zeit. Häufig aber bildet sich entweder gar kein oder nur ganz wenig Oel und es bleibt alsbald nach dem Abdestilliren des Methylalkohols ein zu brauner Krystallmasse erstarrender Rückstand. Die Reinigung der Substanz bietet keine Schwierigkeit: ein bis zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, in dem die Krystalle leicht löslich sind, während sie sich in kaltem Wasser nur wenig lösen, und schliesslich Behandlung mit ein wenig Thierkohle entfernen den Farbstoff. Allein die nunmehr farblos gewordenen Krystalle erweisen sich unter dem Mikroskope alsbald als ein Gemenge zweier Verbindungen, von denen die eine, in feinen Nadeln anschliessende, die leichter lösliche ist, während die andere, in rhombischen Tafeln sich absetzende, sich schwerer löst. Man kann beide mit Aufopferung eines mittleren Mischproductes durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser in reinem Zustande erhalten. Man trennt sie aber besser durch ihre ganz ausserordentlich verschiedene Löslichkeit in Aether, welcher die Nadeln löst und die rhombischen Tafeln ungelöst zurücklässt.

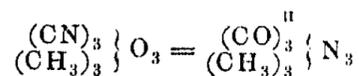
Cyanursäure-Methyläther. Verdampft man den Aether, welchen man von dem Krystallgemische abgegossen hat, so bleibt eine krystallinische Masse, welche sich aus Alkohol, besser aber aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt. Die so erhaltenen Nadeln besitzen die Charaktere einer reinen Substanz. Bei der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung, welche letzteres Element sich mit Leichtigkeit in der Form von Ammoniak wiegen lässt, ergab sich als einfachster Ausdruck die Formel



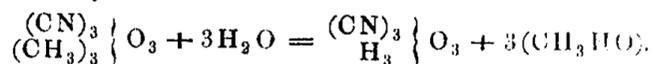
aber es bedarf nur einer näheren Prüfung des hier vorliegenden Productes, um zu erkennen, dass dasselbe nicht das Methylcyanat, sondern das Methylcyanurat, nicht die monomoleculare, sondern die trimoleculare Verbindung ist. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 132°, der Siedepunkt — wir waren nur im Besitz einer bescheidenen Menge — zwischen 160 und 170°. Diese Eigenschaften bezeichnen unzweideutig eine trimoleculare Verbindung ein Cyanurat.

Es würde gleichwohl geboten gewesen sein, in der Gasvolum-

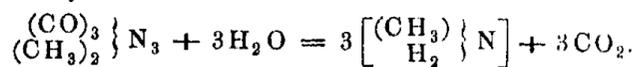
gewichtsbestimmung eine experimentale Bestätigung dieser Andeutungen zu suchen, wenn nicht der Versuch an einem eigenthümlichen Verhalten des neuen Körpers gescheitert wäre, welches indessen kaum minder bezeichnend für sein Moleculargewicht ist, als die Ermittlung seiner Dampfdichte. Wird das neue Cyanurat in einer Retorte erhitzt, so destillirt es über, ohne dass ein bemerkenswerther Rückstand bleibt, und das Destillat erstarrt alsbald wieder zu einer weissen Krystallmasse. Allein diese Krystalle sind nicht mehr der unveränderte Körper; der Schmelzpunkt derselben ist von 134 auf 175° gestiegen, die Krystallform ist eine ganz andere geworden: an die Stelle der feinen Nadeln sind kurze dicke Prismen mit scharf entwickelten Endflächen getreten. Man erkennt ohne Schwierigkeit, dass der neue Cyanursäureäther durch Atomwanderung im Molecule, welche man durch die Formeln



andeuten könnte, in den alten längst bekannnten Aether übergegangen ist. Wollte man sich auf die sorgfältige Untersuchung der physikalischen Eigenschaften nicht verlassen, so würde es hinreichen, das Verhalten des Körpers vor und nach der Destillation gegen Reagentien zu vergleichen. Vor der Destillation mit Kali erhitzt, liefert er Cyanursäure und Methylalkohol:

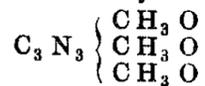


Wird er nach der Destillation derselben Behandlung unterworfen, so entsteht Methylamin und Kohlensäure:

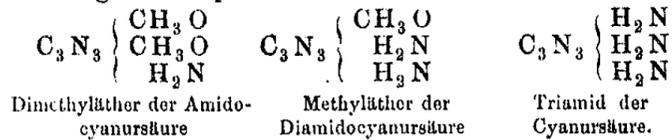


Die beschriebenen Versuche dürften hinreichen, um die Natur des neuen Cyanursäureäthers festzustellen. Weitere Anhaltspunkte für die Beurtheilung dieses Körpers mussten sich bei dem Studium der Veränderungen ergeben, welche die Einwirkung des Ammoniaks auf denselben in Aussicht stellte.

Wenn der Aether einer einbasischen Säure bei der Behandlung mit Ammoniak durch Austausch des primären Alkoholfragmentes gegen das primäre Ammoniakfragment direct in das Amid übergeht, der Aether einer zweibasischen Säure aber zunächst den Aether einer Amidosäure liefert, so muss dem eigentlichen Amide einer dreibasischen Säure die Bildung eines ersten und zweiten Amidosäureäthers vorausgehen. Nach dieser Auffassung durfte man bei der Einwirkung des Ammoniaks auf den Cyanursäuremethyläther



die Entstehung der Körper



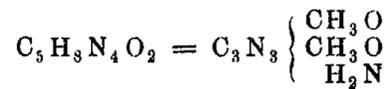
erwarten, nicht der Möglichkeit zu gedenken, dass die Alkoholfragmente auch noch gleichzeitig gegen Wasserfragmente ausgetauscht werden konnten.

Wir sind bisher nur auf einen der hier verzeichneten Körper gestossen, nämlich auf den

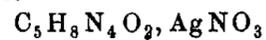
Dimethyläther der Amidocyanursäure. Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf den neuen Cyanursäuremethyläther, allein es ist nicht ganz leicht, sie auf diese Weise rein zu erhalten, in der Regel geht die Reaction weiter und es entsteht ein Gemenge von Substanzen, deren Trennung uns bis jetzt nicht gelungen ist. Die fragliche Verbindung entsteht aber immer in mehr oder minder grosser Menge als Nebenproduct bei der Darstellung des Trimethylcyanurats; es ist dies in der That der schon oben erwähnte, in Aether unlösliche Körper, und da ausser den beiden genannten Körpern kein weiteres Product gebildet wird, so ist es leicht, die dimethylirte Amidosäure rein zu erhalten.

Die neue Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser in schönen rhombischen Tafeln, geruch- und geschmacklos, erst bei 212° schmelzend. Sie ist in kaltem Wasser viel schwerer löslich, als der cyanursäure Aether; schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Aether.

Die Formel



wurde durch Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung festgestellt und überdies durch die Analyse eines in schönen Nadeln krystallisirenden Silbersalzes



bestätigt, welches auf Zusatz von Silbernitrat zu der salpetersauren Lösung des Amidoäthers und Umkrystallisiren des zunächst gebildeten Niederschlages erhalten wird.

Bei der Behandlung mit wässrigem Ammoniak in zugeschmolzener Röhre werden dieselben Producte erhalten, welche in dem analogen Proceß aus dem Aether entstehen. Sie sind noch nicht untersucht; es ist indessen festgestellt, dass hierbei, wie dies nicht anders erwartet wurde, Methylalkohol austritt.

Was schliesslich die Bildung des Amidoäthers bei der Einwirkung des Chlorcyans auf das Natriummethylat anlangt, so entsteht derselbe

offenbar in Folge von Spuren Wassers, welche bei dem Prozesse kaum auszuschliessen sind. Das Wasser veranlasst zunächst die Bildung von Salzsäure und Cyansäure, welche letztere in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Ammoniak und Cyanursäuremethyläther *in condicione nascendi* zusammentreffend, liefern Methylalkohol und den Amidoäther.

In der That ist dem in dem Prozesse ausgeschiedenen Kochsalz eine nicht unerhebliche Menge Cyanat und Carbonat beigemischt.

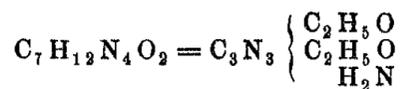
Versuche in der Aethylreihe.

Unsere ersten Versuche wurden in dieser Reihe angestellt, und wir haben in ihr eigentlich mehr gearbeitet, als in der Methylgruppe. Wir sind gleichwohl bis jetzt nicht im Stande gewesen, den Cyanursäuretriäthyläther im reinen Zustande zu erhalten; wir haben dagegen die Aether der beiden Amidosäuren fassen können.

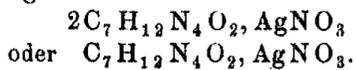
Was zunächst die Erscheinungen bei der Einwirkung des Chlorycyans auf das Natriumäthylat betrifft, so gestalten sich dieselben genau wie bei der analogen Behandlung des Methylats und wie sie überdies von Hrn. Cloëz beschrieben worden sind. Wir haben indessen öfter schon in erster Instanz einen festen Körper erhalten; meist jedoch bildete sich nur ein Oel, und aus diesem setzten sich dann gewöhnlich nach einiger Zeit Krystalle ab, deren Ausbeute in verschiedenen Darstellungen ausserordentlichen Schwankungen unterworfen war. Wir glaubten begreiflich zunächst, dass hier die trimoleculare Modification des Cyanätholins vorliege; allein die Analyse zeigte, dass diese Krystalle trotz ihrer Schönheit ein Gemenge sind, welches das gesuchte Cyanurat, wenn überhaupt, nur in geringer Menge enthält. Sie bestehen, wie vielfache Analysen darthaten, aus einem Gemenge der Aethyläther der beiden Amidosäuren, deren Trennung einige Schmerzen gekostet hat.

Diäthyläther der Amidocyanursäure. Durch Behandlung mit Thierkohle und sehr häufiges Umkrystallisiren einer nicht unbeträchtlichen Menge der aus dem rohen Cyanätholin abgesetzten Krystalle gelang es, zarte weisse Prismen zu erhalten, welche den Schmelzpunkt 97° zeigten; dieser Schmelzpunkt blieb auch nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser unverändert, ein Verhalten, welches die Reinheit der Substanz erschliessen liess. Derselbe Körper wird erhalten, wenn das rohe Cyanätholin einige Stunden lang mit wässrigem Ammoniak in geschlossener Röhre erhitzt wird. Die Digestion darf aber nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sonst andere Producte, zumal ein in Wasser fast unlöslicher amorpher Körper, gebildet werden.

Die Analyse der Krystalle, welche auch in Alkohol und selbst in Aether, besonders unter Mitwirkung der Wärme, löslich sind, hat gezeigt, dass dieselben die dem Amidoäther der Methylreihe entsprechende äthylirte Verbindung sind, also die Zusammensetzung

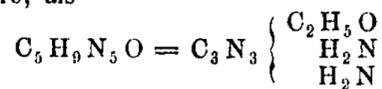


besitzen. Die diäthylirte Amidocyanursäure verbindet sich in zwei Verhältnissen mit Silbernitrat. Je nachdem man die in Salpetersäure gelöste Substanz oder Silbernitrat im Ueberschuss anwendet, erhält man die Verbindungen:



Beide Salze krystallisiren in Nadeln. Das letztere kann ohne bemerkenswerthe Zersetzung aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden, das erstere zersetzt sich beim Umkrystallisiren, indem es allmählich in das zweite Salz übergeht.

Aethyläther der Diamidocyanursäure. Aus einer Lösung der eben beschriebenen, jedoch noch nicht völlig gereinigten Verbindung, welche mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit längere Zeit stehen geblieben war, hatten sich weisse Krystalle abgesetzt, welche zwischen 190 und 200° schmolzen und sich in Alkohol weit schwerer lösten. Bei der Analyse (Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung) dieser Krystalle wurden Zahlen erhalten, welche sie als den Aethyläther der Diamidocyanursäure, als



charakterisiren. Auch diese Verbindung liefert, in Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat versetzt, feine Krystallnadeln, welche jedoch noch nicht analysirt worden sind.

Versuche in der Amylreihe.

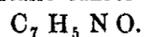
Wir haben in dieser Reihe bis jetzt nur qualitativ gearbeitet. Das Product der Einwirkung des Chlorcyans auf das Amylcyanat ist ölförmig. Es destillirt bei etwa 200°, wie es scheint, nicht ohne tiefgreifende Zersetzung. Die letzten Destillationsantheile erstarren zu weissen, seideglänzenden Krystallen, die sich durch Lösen und Umkrystallisiren leicht rein erhalten lassen. Wir sind geneigt, diese Substanz für das Amylcyanurat zu halten, allein es liegen bis jetzt keine Zahlen vor, auf welche sich diese Annahme stützt.

Versuche in der Phenylreihe.

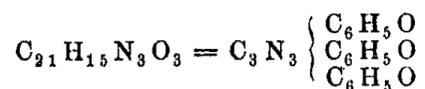
Schliesslich möge hier noch eines Versuches gedacht werden, welcher in der Phenylreihe ausgeführt wurde. Chlorcyan wirkt auf Natriumphenylat, welches in diesem Falle in absolutem Alkohol aufgelöst wurde, mit derselben Energie, wie auf die andern Natriumverbindungen. Die von dem ausgeschiedenen Kochsalze abgossene Flüssigkeit lieferte auf Zusatz von Wasser ein in Wasser untersinkendes

Öel, welches der Destillation unterworfen wurde. Was zunächst überging bestand fast aus reinem Phenol; die Destillation wurde unterbrochen, sobald ein Tropfen des Rückstandes zu einer Krystallmasse erstarrte, welche sich in kaltem Alkohol als fast unlöslich erwies. Der Destillatrückstand wurde alsdann mit Alkohol gemischt und auf einem Filter mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Der bereits weiss gewordene Krystallbrei wurde alsdann aus einer grossen Menge siedenden Alkohols umkrystallisirt. Beim langsamen Erkalten schieden sich lange feine Nadeln aus, welche in Wasser und Aether fast unlöslich sind, sich aber in Benzol auflösen.

Die Analyse dieser Krystalle führte zu der Formel



Aus der Bildungsweise derselben, sowie aus ihrem ganzen Habitus aber schliessen wir, dass dieselben die trimoleculare Verbindung, das Phenylcyanurat



darstellen, welche der im Anfange dieser Note beschriebenen Methylverbindung entspricht.

Der Schmelzpunkt der Krystalle wurde zu 224° gefunden, also wesentlich niedriger, als der der isomeren Verbindung (264°), über welche der Eine von uns*) am heutigen Abend der Gesellschaft berichtet. Von letzterer, welche man jetzt als Isocyanursäurephenyläther ansprechen muss, unterscheidet sich das neue Cyanurat auch ganz unzweideutig, was Krystallform und Verhalten gegen Lösungsmittel anlangt. Ob auch die Phenylverbindung, wie der Methylkörper, durch die Einwirkung der Wärme sich umlagert und in das schon bekannte Cyanurat übergeht, muss noch ermittelt werden.

Wir können diese Mittheilung nicht schliessen, ohne den HH. R. Bensemann und K. Sarnow für die Bereitwilligkeit zu danken, mit der sie uns bei der Ausführung der beschriebenen Versuche haben unterstützen wollen.

82. C. Rammelsberg: Ueber die Phosphate des Thalliums und ihre Isomorphie mit anderen.

(Vorgetragen vom Verf.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung: „Chemische, optische und krystallographische Studien über die Salze des Thalliums“ hat Lamy die Zusammensetzung, Des Cloizeaux die Form und das optische Verhalten einer gewissen Zahl dieser Salze beschrieben.

*) Hofmann, Berichte 1870, 264.

Die zahlreichen werthvollen, und zum grössten Theil neuen Mittheilungen in dieser Arbeit sind wichtig für die Entscheidung der Frage, welche Stelle unter den Elementen das Thallium hinsichtlich der Isomorphie seiner Verbindungen einnimmt. Mit der Untersuchung gewisser Dithalliumverbindungen (von Tl) beschäftigt, welche gut krystallisiren, hatte ich an der erwähnten Arbeit ein besonderes Interesse, und wurde dadurch zur Prüfung einiger in ihr enthaltenen Thatsachen veranlasst.

Viele Thalliumsalze sind vollkommen isomorph den Kaliumsalzen (Nitrat, Perchlorat, Sulfat, die Doppelsulfate der Magnesiumreihe, die Alaune und andere).

Hier sei zunächst, nur von den Phosphaten des Thalliums die Rede.

Schon aus früheren Angaben von Crookes und von Lamy weiss man, dass das Trithalliumphosphat, $Tl^3 PO^4$, in Wasser fast unlöslich ist. Auch ich habe es als einen krystallinischen Niederschlag erhalten, sowohl beim Sättigen der Säure mit $HTlO$ als auch durch Zusatz von Ammoniak zur Lösung eines der anderen Phosphate. Es hat grosse Aehnlichkeit mit dem entsprechenden Lithionsalz, $Li^3 PO^4$.

Das Dithalliumphosphat hat Lamy früher schon wasserfrei und als Hydrat erhalten. Das wasserfreie, $HTl^2 PO^4$, scheint nicht gut zu krystallisiren, denn seiner wird in der neueren Arbeit nicht gedacht. Ein Hydrat aber, $2 (HTl^2 PO^4) + aq$, welches das Krystallwasser bei 170^0 (später 200^0 angegeben) verliert, bildet nach Des Cloizeaux zweigliederige Krystalle.

Enthielte es doppelt so viel Krystallwasser, wäre also $HTl^2 PO^4 + aq$, so würde es mit dem Natriumsalze $H^2 Na PO^4 + aq$ sich vergleichen lassen. Dieses sogenannte saure Phosphat krystallisirt gleichfalls zweigliedrig, jedoch in zwei verschiedenen unvereinbaren Formen. Mit der einen, derjenigen nämlich, in welcher auch das analoge Arseniat bekannt ist, lässt sich das Thalliumsalz vergleichen. Das Axenverhältniss ist nämlich für das

Natriumsalz = 0,934 : 1 : 0,657 Mitscherlich,

Thalliumsalz = 0,931 : 1 : 0,782 Des Cloizeaux.

Die Axen a sind gleich, die c verhalten sich = 5 : 6; und einige analoge Winkel bei beiden sind:

Thalliumphosphat.	Natriumphosphat.
p : p = $94^0 4'$	p : p = $93^0 54'$
p : a = 137 2	p : a = $135^0 57'$
r : r = 99 58	$(r_1^2 : r_2^2 = 99 2)$
a = 130 1	$(r_1^2 : a = 130 29)$
$r_1^2 : r_2^2 =$	r : r = 88 36
$r_1^2 : a =$	r : a = 135 42

Allein die Zusammensetzung beider Phosphate differirt um $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. Darf man jedoch annehmen, dass bei der Analyse des Thalliumsalzes ein kleiner Fehler stattgefunden habe und dass beide Salze gleichviel Krystallwasser enthalten, so rechtfertigt sich ihre Isomorphie. Jeher Differenz würden folgende prozentische Werthe entsprechen:

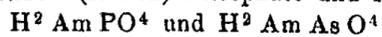
$\text{H Tl}^2 \text{PO}^4 + \text{aq}$ $2 \text{Tl} = 408 = 78,1$ $\text{P} = 31 = 5,94$ $4 \text{O} = 64 = -$ $\text{H} = 1$ $\text{aq} = 18$ <hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 522	$2 \text{H Tl}^2 \text{PO}^4 + \text{aq}$ (Lamy) $2 \text{Tl} = 408 = 79,5$ $\text{P} = 31 = 6,04$ $4 \text{O} = 64 = -$ $\text{H} = 1$ $\frac{1}{2} \text{aq} = 9$ <hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 513
$\} = 5,17 \text{H}^2 \text{O}$	$\} = 3,51 \text{H}^2 \text{O}$

Man sieht, wie schwer es ist, hier durch die Analyse über den Wassergehalt zu einer sicheren Entscheidung zu gelangen.

Ein zweites krystallisirtes Thalliumphosphat ist das wasserfreie $\text{H}^2 \text{Tl PO}^4$.

Nach Des Cloizeaux gehören seine Krystalle zum zwei- und eingliedrigen System.

Die entsprechenden (sauren) Phosphate und Arseniate



sind bekanntlich viergliedrig. Dagegen sind die Diammoniumsalze $\text{H Am}^2 \text{PO}^4$ und $\text{H Am}^2 \text{As O}^4$

zwei- und eingliedrig. Vergleicht man jedoch ihre Form mit der des Thalliumsalzes, so bemerkt man keine Beziehungen.

$$a : b : c \quad o$$

$$\text{H Am}^2 \text{PO}^4 = 1,198 : 1 : 1,6546 \quad 66^\circ 46' \text{ Mitsch.}$$

$$\text{H}^2 \text{Tl PO}^4 = 3,175 : 1 : 1,4577 \quad 88^\circ 16' \text{ Des Cl.}$$

Allein dies liegt nur an der von Mitscherlich nicht glücklich gewählten Stellung, welche so sehr schiefe Axen bedingt, und man findet den Winkel $a : c$ des Thalliumsalzes $= 91^\circ 44'$ bei dem Ammoniumsalz in dem Winkel $c : 2r'$ wieder, der hier genau den gleichen Werth hat. Wenn man demgemäss die bisherigen Flächen

$$\begin{array}{ll} c = a & p = o \\ 2r' = c & q = p^2 \end{array}$$

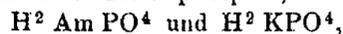
setzt, den o' und r' aber ihre Bedeutung lässt, so ist für das Ammoniumsalz

$$a : b : c = 3,043 : 1 : 1,198 \quad o = 88^\circ 0'$$

welche Werthe denen des Thalliumsalzes so nahe kommen, dass beide für isomorph gelten können.

Endlich beschreibt Lamy als „Phosphate ammoniaco-thallique“ ein Salz, welches entsteht, wenn man eine Auflösung von Dithallium-

phosphat HTl^2PO^4 mit Ammoniak versetzt. Es ist in der vom niederfallenden Trithalliumphosphat Tl^3PO^4 getrennten Flüssigkeit enthalten. Nach Des Cloizeaux ist es vollkommen isomorph mit dem Ammonium- und dem Kaliumphosphat,

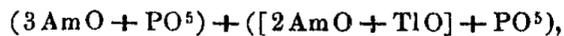


denn alle diese Salze gehören dem viergliedrigen System an.

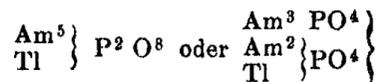
Lamy erhielt bei der Analyse des Salzes:

	1.	2.
Thallium	41,71	41,76
Phosphor	13,32	13,10

d. h. beide im Verhältniss von $1:2,08 = 1:2$ Atomen. Er entwickelt daraus die Formel



welche wir



schreiben müssen.

Es hatte für mich ein ganz besonderes Interesse, dieses Salz selbst zu untersuchen, da seine Isomorphie mit H^2AmPO^4 einige weitergehende Schlüsse gestattet. Nach Lamy's Angaben verfahren, erhielt ich aus der ziemlich stark concentrirten Flüssigkeit im Exsiccator grössere und kleinere nadelförmige, farblose durchsichtige Krystalle, quadratische Prismen mit vierflächiger Zuspitzung auf die Flächen durch ein Quadratoctaeder, dessen Endkantenwinkel $= 120^\circ 30'$ ist, während Des Cloizeaux $119^\circ 50'$ gefunden hat.

Wir haben nun:

	Thalliumsalz		H^2AmPO^4	H^2KPO^4
ber.	beob.		ber.	ber.
	D. Cloiz.	Rg.		
$\circ \left\{ \begin{array}{l} 2A = - - \\ 2C = 90^\circ 18' \end{array} \right.$	119° 50'	120° 30'	119° 46'	122° 6'
$\circ : p = 135 \ 9$	— —	135 \ 0	90 \ 25	86 \ 24 *)

Axenverhältnisse: $a:c = 1:0,711 \quad 1:0,712 \quad 1:0,664.$

Stimmt nun auch die Form meiner Krystalle mit der des Salzes von Lamy vollkommen überein, so ist doch ihre Zusammensetzung eine ganz andere.

I. 3,202 wurden mit einer Auflösung von HNaO gekocht; das in HCl gesammelte NH^3 gab mit Platinchlorid nach dem Verdampfen im Wasserbade einen Niederschlag, welcher, gegläht, $1,4 \text{ Pt} = 0,2545$ Am hinterliess.

Die mit Schwefelsäure neutralisirte alkalische Flüssigkeit, mit KJ

*) Von Mitscherlich beobachtet.

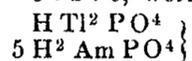
gefällt, gab 2,014 TlJ = Tl 1,24126 und das Filtrat mit Magnesia-
mischung eine Fällung, welche 1,92 Mg² P² O⁷ = P 0,5362 lieferte.

II. 2,818 wurden aufgelöst und mit Ammonhydrosulfür gefällt.
Das Tl² S, in verdünnter H² SO⁴ gelöst, gab nach der Neutralisation
1,78 TlJ = Tl 1,097. Aus dem Filtrat vom Schwefelthallium resul-
tirten 1,689 Mg² P² O⁷ = P 0,4717.

III. 3,505, wie in I. mit Aetznatron zersetzt, gaben 1,588 Pt =
Am 0,2887.

	I.	II. III.
Am	7,95	8,24
Tl	38,76	38,93
P	16,75	16,74

Das Atomverhältniss ist = 5 : 2 : 6, woraus die Formel



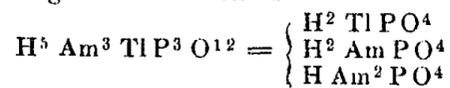
folgt.

Die Berechnung von Lamy's und von dieser Formel ist:

$\left. \begin{array}{l} \text{Am}^5 \\ \text{Tl} \end{array} \right\} \text{P}^2 \text{O}^8$	$\left. \begin{array}{l} \text{H}^{11} \\ \text{Am}^5 \\ \text{Tl} \end{array} \right\} \text{P}^6 \text{O}^{24}$
5 Am = 90 = 18,60	11 H = 11 = 1,02 = H ² O 9,17 pCt.
Tl = 204 = 42,15	5 Am = 90 = 8,34
2 P = 62 = 12,81	2 Tl = 408 = 37,81
8 O = 128 = 26,44	6 P = 186 = 17,24
484 100.	24 O = 384 = 35,59
	1079 100.

In dem von mir untersuchten Salze haben wir also eine isomorphe
Mischung des viergliedrigen H² Am PO⁴ mit H Tl² PO⁴ zu sehen,
welches letztere, wie oben bemerkt, früher schon erhalten wurde, jedoch
krystallographisch nicht untersucht ist.

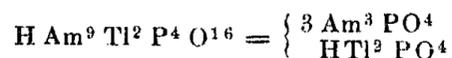
Eine Aenderung meiner Formel in



würde unstatthaft sein, da dann 10 pCt. Am, 37,2 Tl gefunden sein
sollten.

Lamy's Resultate weichen so sehr von den meinigen ab, dass
man deutlich sieht, es handelt sich hier um mehrfache Mischungen,
welche mit H² Am PO⁴ isomorph sind.

Indessen ist hervorzuheben, dass Lamy's Formel vorläufig noch
sehr zweifelhaft ist, da er es unterlassen hat, das Am zu bestimmen.
Wäre z. B. sein Salz



so hätte die Analyse geben müssen:

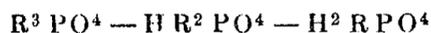
H	=	1	=	0,11	=	H ² O	0,95 pCt.
9 Am	=	162	=	17,03			
2 Tl	=	408	=	42,90			
4 P	=	124	=	13,04			
16 O	=	256	=	26,92			
		951		100.			

Es hätten also nur 0,75 pCt. Tl und 0,2. pCt. P mehr, als seine Annahme fordert, gefunden werden müssen.

Wie dem nun auch sein mag, so steht doch so viel fest, dass
H² Am PO⁴ und HTl² PO⁴

isomorph sind.

Es ist, wie mir scheint, hier zum ersten Mal der Beweis geführt, dass in den Phosphaten



der Wasserstoff ein (sogenannter) isomorpher Bestandtheil ist. Die drei bekannten Salze des Na erlaubten bisher diese Folgerung nicht, da sie in Folge ungleicher Wassermengen nicht isomorph sind.

Bei einer anderen Gelegenheit hoffe ich beweisen zu können, dass diese isomorphe Vertretung, auch von H² durch R, bei künstlichen Verbindungen sich öfter wiederholt.

Unter den Mineralien giebt es andererseits recht ausgezeichnete Beispiele hiervon: Be² Si O⁴ (Phenakit) und Zn² Si O⁴ (Willemit) sind isomorph H² Cu Si O⁴ (Diopas). Oder H² Be² Al Si² O¹⁰ (Euklas) und H² Ca² B² Si² O¹⁰ (Datolith) sind isomorph (Y, Be, Fe, La)³ Si O⁵ (Gadolinit).*)

Wir dürfen jetzt erwarten, dass die Phosphorsäure selbst isomorph ist den wasserfreien Salzen H² R PO⁴, HR² PO⁴ und R³ PO⁴.

83. L. de Koninck und P. C. Marquart: Ueber das Bryonicin.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn. Eingegangen am 18. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die Knollen der Bryonia dioica sind, in Bezug auf die in ihnen enthaltenen Bestandtheile, zuerst von Brandes und Firnhaber, dann von Schwerdtfeger und zuletzt von Walz untersucht worden.

Wir haben in denselben einen Körper entdeckt, für welchen wir den Namen Bryonicin vorschlagen, in der Hoffnung, später, gestützt auf unsere weiteren Untersuchungen, einen rationellen Namen dafür angeben zu können.

Walz und die Uebrigen scheinen diesen Körper bei ihren Untersuchungen übersehen zu haben,

*) Vgl. Zeitschr. d. geol. Ges. XX. 536, XXI. 807.

Das Bryonicin ist in der Fabrik des Dr. L. C. Marquart in Bonn bei der Darstellung des Bryonin als Nebenprodukt erhalten worden; dasselbe ist schwach gelblich gefärbt und krystallisirt beim Erkalten einer Lösung in verdünntem Alkohol, in etwas plattgedrückten und durcheinander gewachsenen Nadeln. Es zeigt weder saure noch alkalische Reaction, und ist in kaltem Wasser, Kalilauge, Ammoniak und verdünnten Mineralsäuren unlöslich; Wasser und concentrirte Salzsäure lösen beim Kochen eine geringe Quantität, welche sich beim Erkalten wieder ausscheidet; Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und concentrirte Schwefelsäure lösen das Bryonicin mit der grössten Leichtigkeit.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure besitzt eine blutrothe Farbe. Wasser schlägt das Bryonicin aus seinen Lösungen in Alkohol, Eisessig und Schwefelsäure nieder. Die alkoholische Lösung wird weder durch neutrales oder basisch essigsaures Blei, noch durch Tannin gefällt.

Das Bryonicin schmilzt bei 56° C. und destillirt bei höherer Temperatur ohne Zersetzung.

Sein Verhalten gegen die genannten Säuren und Alkalien zeigt, dass es nicht zur Reihe der Glycoside gehört.

Das aus der Fabrik erhaltene Rohprodukt war stark gefärbt, wir haben dasselbe durch Krystallisation aus Alkohol und Entfärben mit Thierkohle gereinigt zur Analyse verwandt. Die Resultate zweier Verbrennungen und zweier Stickstoffbestimmungen führten uns zu der Formel $C_{19}H_{16}N_2O_4$, welche uns aber für einen Körper von so einfachen Eigenschaften und so grosser Beständigkeit wie unser Bryonicin, zu complicirt erschien, und wir mussten daher annehmen, dass die zur Analyse verwandte Substanz noch nicht vollständig rein sei, weshalb wir unsere Zuflucht zu einer anderen Methode der Reinigung nahmen.

Das Bryonicin wurde kalt in concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Eine neue Verbrennung führte mit den Resultaten der ersteren Stickstoffbestimmungen zu der Formel $C_{10}H_7NO_2$.

Die Gegenwart von 8 $\frac{1}{2}$ Stickstoff in der zur Untersuchung vorliegenden Substanz führte uns zu dem Gedanken, wir hätten es mit einem Alkaloid zu thun, aber alle Versuche, ein Salz desselben darzustellen, blieben ohne Erfolg.

Das Bryonicin ist, wie gesagt, so gut wie unlöslich in Mineralsäuren, selbst in concentrirter Salzsäure. Weil wir fürchteten, das Wasser könne hierbei die Reaction beeinflussen, sättigten wir eine Lösung in absolutem Alkohol mit trockenem Salzsäuregas. Beim Zusatze einer alkoholischen Platinchloridlösung schied sich kein Platindoppelsalz aus und selbst nicht beim Versetzen mit Aether. Beim

freiwilligen Verdunsten wurde die Muttersubstanz wiedererhalten, und zwar vollständig frei von Salzsäure.

Da wir keine Verbindungen des Bryonicin erhalten konnten, mussten wir uns zu den Substitutionsprodukten wenden, um auf diese Weise die Molekularformel zu bestimmen.

Wir haben das Brom auf zwei verschiedene Weisen auf das Bryonicin einwirken lassen, nämlich in flüssigem Zustande und in Dampf- form, und zwar Letzteres, indem wir einen mit Brom gesättigten Luft- strom über die Substanz leiteten. In beiden Fällen wurde dasselbe Bromprodukt erhalten; flüssiges Brom löst das Bryonicin auf, wobei beim freiwilligen Verdunsten des überschüssigen Broms eine Substanz erhalten wird, welche durch Addition von einem Molecul Brom ent- standen zu sein scheint. Schon bei gewöhnlicher Temperatur und besonders bei 100° C. giebt dieselbe Bromwasserstoff ab. Das End- produkt, durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, gleicht im Aus- sehen vollständig der ursprünglichen Substanz, und hat, wie die Ana- lyse zeigt, einen Wasserstoff durch Brom ersetzt, also die Formel $C_{10}H_6BrNO_2$, wodurch die für das Bryonicin zuletzt aufgestellte Formel vollständig bestätigt wird.

Der Schmelzpunkt des Monobrombryonicin wurde bei 120° C. gefunden.

Rauchende Salpetersäure löst das Bryonicin; bei gelindem Er- wärmen und nachherigem Ausfällen mit Wasser wurde eine gelbliche in Alkohol lösliche Substanz erhalten, welche ein Gemenge von meh- reren Nitroprodukten zu sein scheint.

Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid wurde eine ölige Flüssig- keit erhalten, welche noch bei -10° C. flüssig bleibt und zwischen 260 und 290° C. destillirt.

Rauchende Schwefelsäure scheint eine Sulfosäure zu erzeugen.

Die geringe Quantität Rohprodukt, welche wir zur Verfügung hatten, erlaubte uns ein näheres Studium der zuletzt erwähnten Ver- bindungen nicht.

Wir haben versucht aus einer grösseren Quantität Bryoniaknollen neues Rohmaterial darzustellen, was aber wahrscheinlich deshalb zu einem ungünstigen Resultate führte, weil dieselben zu einer anderen Jahreszeit, wie die zuerst verarbeiteten, ausgegraben waren. Im näch- sten Herbst wollen wir den Versuch wiederholen, und behalten uns vor, dann die Art und Weise der Darstellung anzugeben, indem uns dieselbe, da wir die erste Bereitung nicht selbst ausgeführt hatten, nicht genügend bekannt ist. Bei dieser Gelegenheit beabsichtigen wir auch die übrigen in der Bryoniawurzel enthaltenen Körper näher zu studiren, da dieselben so wenig genau untersucht sind, dass nicht ein- mal ihre Molekularformel genügend sicher festgestellt ist.

84. P. C. Marquart: Ueber die Polybromide der Tetraammoniumbasen.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn. Eingegangen am 18. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer classischen Abhandlung „Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen organischen Basen“ erwähnt Hofmann*) einer Reihe von Verbindungen, die er durch Einwirkung der Haloide auf die Tetraethylammoniumverbindungen erhalten hatte und für Substitutionsprodukte hielt, aber nicht näher untersuchte. Die Stelle lautet wörtlich:

„Die Einwirkung der verschiedenen Agentien auf die Tetraethylammoniumverbindungen veranlasst die Bildung einer Reihe sehr bemerkenswerther Substanzen. Chlor, Brom und Jod verwandelt die Basen in Substitutionsprodukte, in denen die basischen Eigenschaften des ursprünglichen Atoms erloschen sind. Unter diesen ist die Bromverbindung ausgezeichnet, welche aus Alkohol in langen prächtigen orangegelben Nadeln anschießt.“

Von diesen Verbindungen sind die Chloride und besonders die Jodide schon von Weltzin**) als die Polyhaloide der Tetraammoniumbasen erkannt und beschrieben worden, aber über die durch Einwirkung von Brom erhaltenen Substanzen war bis jetzt nichts Näheres bekannt.

Als ich in der Fabrik meines Vaters Aethylamin nach der Methode von Hofmann***) durch Erhitzen von wässrigem Ammoniak und Bromäethyl im Frankland'schen Digestor dargestellt hatte, wurde die vom Zersetzen des Bromid's mit Aetzkali restirende alkalische Bromkaliumlauge zur Wiedergewinnung des Letzteren mit Brom neutralisirt; hierbei entstand ein flockiger orangerother Niederschlag, der sich, wie ich gleich vermuthete, als das Tribromid des Tetraethylammoniums ergab.

Der Niederschlag verlor seinen starken Geruch nach Brom selbst nach häufigem Waschen mit Wasser und Trocknen an der Luft nicht ganz. Eine Verbrennung, zwei Stickstoff- und zwei Brombestimmungen der aus Alkohol umkrystallisirten und mehrere Tage über Schwefelsäure getrockneten Substanz führten zu der Formel $N(C_2H_5)_4Br_3$ des Tetraethylammoniumtribromid's.

Um die Bildung des Tetraethylammoniumtribromid's zu constatiren, wurde eine wässrige Lösung von Tetraethylammoniumbromid (bekanntlich entstehn bei der Einwirkung der Chloride, Bromide und Jodide der Alkoholradicale auf Ammoniak neben den salzsauren etc. Verbindungen das Mono-, Di- und Tri-Aethyl resp. Methylamine auch die betreffende Haloidverbindung der Tetraammoniumbase) mit Brom-

*) Annalen LXXVII. 274.

**) ibidem XCI. 88. und XCIX. 1.

***) ibidem LXXIII. 180.

wasser versetzt. Es entsteht sofort ein Niederschlag, derselbe ist anfangs hellroth und deutlich krystallisirt, wird aber auf Zusatz von mehr Brom voluminös, ballt zusammen und färbt sich dunkelkarminroth, auf dem Filter wird derselbe fast flüssig und auf ein Uhrglas gebracht, läuft er so vollständig zusammen, dass die noch anhaftende Lauge abgegossen werden konnte. Beim Liegen an der Luft ändert sich die Farbe und wird bedeutend heller. Der zuerst entstandene helle krystallinische Niederschlag ist Tribromid, welches sich bei Zusatz von mehr Brom in Pentabromid verwandelt; daraus wird schon beim Liegen an der Luft durch Verlust von Br_2 Tribromid regenerirt.

Das Tetraethylammoniumtribromid krystallisirt aus Alkohol in schönen hellorangerothern Nadeln, es löst sich leicht in Alkohol und Schwefelkohlenstoff; in Chloroform ist es nur in bestimmtem Verhältniss löslich; zu viel zugesetztes Chloroform schwimmt farblos obenauf, so dass es fast scheint, als bilde sich eine Lösung von Chloroform in Tribromid.

Die Verbindung schmilzt bei 78°C . ohne Zersetzung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

Ein Pentabromid des Tetraethylammonium scheint zu existiren, ist aber so unbeständig, dass es schon beim Liegen an der Luft Br_2 verliert.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Tribromid mit Brom, so scheiden sich Krystalle aus, die auf Zusatz von mehr Brom wieder verschwinden; nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit fast ganz zu einer Krystallmasse, dieselbe von Mutterlauge befreit änderte an der Luft wieder die Farbe und wurde heller. Eine Brombestimmung liess sie als Tribromid erkennen. Aus der Mutterlauge schieden sich nach längerer Zeit wohlausgebildete nadelförmige Krystalle von dunkelkarminrother Farbe aus, die sich an der Luft nicht veränderten. Aber mehrere Brombestimmungen ergaben einen Bromgehalt, welcher weder zum Tri- noch Pentabromid passt.

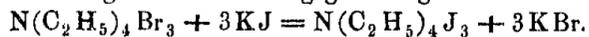
Beim Versetzen einer Lösung des Tribromid mit Brom in Chloroform scheidet sich eine dunkelkarminrothe Krystallmasse ab, welche ebenfalls an der Luft heller wird, und einen Bromgehalt zeigt, der zwischen dem des Tri- und Pentabromid's liegt, sich Letzterem aber bedeutend nähert.

Bei einem dritten Versuche wurde trockenes Tribromid mit ganz trockenem Brom übergossen, die Masse färbte sich dunkelkarminroth. Nachdem sie einige Minuten zur Verdunstung des überschüssigen Broms über Schwefelsäure gestanden, wurde sie analysirt. Der Bromgehalt ergab sich selbst für das Pentabromid zu hoch, was jedenfalls durch anhaftendes Brom veranlasst war.

Versetzt man eine alkoholische Lauge des Tribromid mit alkoholischer Jodlösung, so scheiden sich nach einiger Zeit kleine Jod-

ähnliche Krystalle von Trijodid neben hell orangerothern von Tribromid ab.

Eine Lösung von Jod in Jodkalium und schon eine Jodkaliumlösung allein verwandelt das Tribromid in Trijodid, was die Eigenschaften des Niederschlages schon zur genüge beweisen, ausserdem aber auch durch eine Analyse nachgewiesen wurde. Die Reaction geschieht nach folgender Zersetzungsgleichung:



Will man diese Reaction als doppelten Austausch betrachten, so müssen die Anhänger gewisser Ansichten, welche als Beweis für die Fünfwerthigkeit des Stickstoff angeben, dass die Ammoniaksalze des doppelten Austausches fähig seien, consequenter Weise in diesem Falle den Stickstoff als siebenwerthig betrachten.

Die Methylbase liefert, wie zu erwarten war, mit Brom ebenfalls ein Tribromid, welches aber bedeutend weniger angenehme Eigenschaften zeigt, wie das der Aethylbase; schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol zersetzt sich dasselbe. Aus Bromkalium krystallisirt es in zu Federfahnen gruppirten Nadeln, welche sich nachdem an der Luft zersetzen.

Dass die Bromide der Methylbase weniger beständig sind, wie die der Aethylbase, ist um so auffallender, als bei den Jodiden das Umgekehrte der Fall ist. Während nämlich die Methylbase entschiedene Neigung zeigt, sogar ein Pentajodid zu bilden, liefert die Aethylbase uns ein schon nicht so beständiges Trijodid.

Beim Behandeln einer wässrigen Lösung der Methylbase mit Chlor konnte selbst nach anhaltendem Einleiten kein Polychlorid erhalten werden.

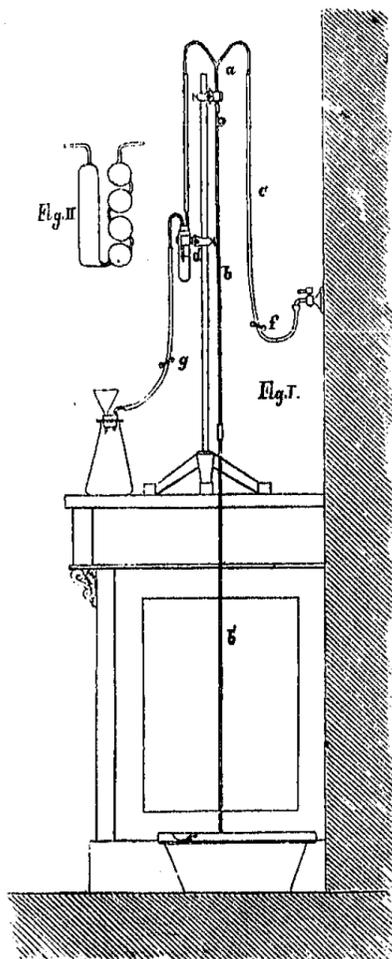
85. L. de Koninck: Ueber einen Saug-Apparat.

(Mitttheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn. Eingegangen am 18. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Dieser Fig. I. gezeichnete Apparat beruht auf keinem neuen Princip; er ist vielmehr nur eine reducirte Modification der Bunsen'schen Saugpumpe, welche sich so schnell in den chemischen Laboratorien verbreitet hat.

In der von mir angegebenen Form ist der Apparat von dem Chemiker selbst ausführbar; er besteht aus einem Y förmig geblasenen Glasrohr *a*, dessen unterer Schenkel mit einem Rohr *bb'*, von 2 bis 4 Millim. innerem Durchmesser mittelst Kautschuk in Verbindung steht. Der obere Theil von *b* ist spiralförmig gebogen, wie es die Figur zeigt.

Einer der oberen Schenkel von *a* ist mittelst eines Kautschuk-schlauches *c* mit einem Hahne einer Wasserleitung oder mit irgend einem Reservoir verbunden. Der dritte Schenkel steht mit den Appa-



raten, auf welche der Aspirator wirken soll, in Verbindung, und an dem Verbindungsrohr ist eine kleine, zur Hälfte mit Wasser gefüllte Waschflasche *d* angebracht; sie dient als Anzeiger des Ganges des Apparates. Zwei Schraubenquetschhähne dienen der eine *f* zur Regulirung des Wasserzufflusses, welchen man mit dem Hahne nicht gut reguliren kann, der zweite *g* zur Regulirung des von dem Apparate erzeugten Luftstromes. Wenn der Saugapparat angewandt werden soll, um die Filtration zu beschleunigen, ist es zweckmässig, dem Rohre *bb'* eine Länge von circa 2 Meter zu geben; den erzeugten Druck hält das Filtrirpapier aus, wenn das Ausflussrohr des Trichters nicht allzuweit ist; zur Anwendung als einfacher Aspirator ist eine Länge von 1 Meter hinlänglich ausreichend, wenn kein Druck zu überwinden ist; in diesem Falle genügen 2—3 Liter Wasser, um den Apparat eine Stunde in Gang zu halten.

Ein Kali-Apparat.*)

Von Demselben.

In dem Mitscherlich'schen Kaliapparat in seiner ursprünglichen Form gehen die Gase zu schnell durch die Lauge, um eine vollständige Absorption sicher zu machen, wenn die zu absorbirenden Gase nur in kleiner Menge in dem Gasgemisch vorhanden sind. Um dem abzuhelpfen, habe ich dem Apparate die Form Fig. II. gegeben, welche die Gase zwingt, vier Mal die absorbirende Flüssigkeit zu durchdringen und längere Zeit in Berührung mit benetzten Wänden zu bleiben.

In Vergleich mit dem Liebig'schen bietet der neue Apparat den Vortheil, dass man seine Stellung während der Verbrennung nicht zu

*) Dieser Apparat und der vorher beschriebene sind bei Hrn. Dr. L. C. Marquart in Bonn zu haben.

ändern hat; der Inhalt der beiden Schenkel ist so, dass das Zurücksteigen unmöglich ist.

Bonn, März 1870.

86. M. Ballo: Zur Geschichte des Naphtylamins.

(Eingegangen am 23. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus).

Seit der Entdeckung des Binitronaphtols durch Martius*) und den Untersuchungen Hofmann's über das Naphtalinroth**) hat das Naphtylamin sich eine bedeutende Wichtigkeit in der Industrie erworben und ich erlaube mir daher, der Gesellschaft einige, im Verlaufe dieses Schuljahres von mir gemachten Erfahrungen übersichtlich mitzutheilen.

Darstellung. Unter den zur Darstellung des Naphtylamins angewandten Methoden (Piria, Zinin, Roussin, Béchamp) wurde von mir stets mit Vorliebe die von Béchamp (Reduction des Nitronaphtalins mit Essigsäure und Eisen) angewandt, mit dem Unterschiede jedoch, dass das Naphtylamin aus der reducirten Masse, nach dem Sättigen derselben mit Natronlauge, mit Wasserdämpfen überdestillirt wurde. Diese Art der Darstellung des Naphtylamins entspricht derjenigen des Anilins im Grossen und ist ebenso leicht wie diese auszuführen.

Sehr schön krystal'sirtes Naphtylamin erhielt ich aus dessen Lösung in Anilin, worin es sich in bedeutender Menge löst. Sättigt man Anilin in der Wärme mit Naphtylamin, so scheiden sich beim Erkalten prachtvolle Säulen des Letzteren aus, welche von der anhängenden Mutterlauge braun gefärbt sind; nach längerem Liegen am Fliesspapier werden die Säulen vollkommen farblos und bleiben selbst nach monatelangem Liegen an der Luft unverändert.

Binitronaphtol aus Naphtylamin.*)** Dieser ausgezeichnete gelbe Farbstoff entsteht bekanntlich nach Martius aus einem Naphtylaminsalz und salpetersaurem Kali und Aufkochen der chlorwasserstoffsäure Diazonaphtol enthaltenden Flüssigkeit unter Zusatz von Salpetersäure: es scheidet sich dann unter Stickgasentwicklung das Binitronaphtol aus. Eine zweite Methode zur Darstellung des Farbstoffes ist im verflossenen Jahre von Wichelhaus und L. Darmstädter†) angegeben und in England patentirt worden. Dieselbe beruht darauf, dass man α -Naphtol in Schwefelsäure löst und die entstandene Sulfoverbindung mit verdünnter Salpetersäure zersetzt.

Einfacher als diese Methoden scheint die von mir angegebene zu

*) Vgl. Dingler, Polyt. Journ. CLXXXVII. 165.

**) Berichte 1869. 375 und 412.

***) Vergl. Dingler, Polyt. Journ. CXCIV. 404. — Zeitschr. f. Chemie 1870. 51.

†) Dingler, Polyt. Journ. CLXII. 294.

sein. Diese entspricht der Pikrinsäurebildung aus dem Anilin; 1 Th. Naphtylamin mit 4—6 Th. concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1,35) zusammengebracht, erhitzen sich von selbst, es entweichen oft auch rothe Dämpfe, das Endproduct ist eine braune, leichte Substanz, die auf der, gewöhnlich braun gefärbten Säure schwimmen bleibt. Verdünnt man nun mit Wasser und erhitzt bis zum Kochen, so scheiden sich unter Stickgasentwicklung weitere Portionen des Farbstoffes aus. Dieses Product besitzt ganz die von Martius angegebenen Eigenschaften.

Die Gasentwicklung lässt das Entstehen von Azoderivaten als Mittelproducte vermuthen und es ist möglich, dass Scheurer-Kestner's*) Naphtalinroth (erhalten aus Naphtylamin mit Salpetersäure) mit dem von Hofmann untersuchten identisch ist. Die Wahrscheinlichkeit einer Amidoazonaphtolbildung (welches dann mit noch nicht zersetztem Naphtylamin Scheurer-Kestner's Roth bilden würde) bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtylamin ist übrigens, wie es scheint, schon beobachtet worden. Im Handw. V. 450 findet man nämlich folgende Stelle: „Nicht zu sehr verdünnte Salpetersäure, oder solche, die salpetrige Säure enthält, verwandelt die Naphtylbase in ein braunes Pulver, das sich in Weingeist mit rother Farbe löst; ein Theil des Pulvers bleibt in der Säure gelöst und scheidet sich erst beim Verdampfen derselben ab, zuweilen gemengt mit grünlänzenden, dem Murexid ähnlichen Schuppen.“

Das Abscheiden eines Körpers aus der sauren Flüssigkeit habe ich bei meinen Versuchen zwar fast immer beobachtet, aber stets unter Gasentwicklung und der abgeschiedene Körper war stets reines Binitronaphtol. Wie schwierig übrigens bei diesem Prozesse der rothe Farbstoff zu gewinnen sei, hat Scheurer-Kestner selbst genügend hervorgehoben.

Einwirkung des Monobromnaphtalins und Naphtylamins auf Fuchsin. Im Band CXCV S. 82 des Dingler'schen polyt. Journal's habe ich angegeben, dass beim Erhitzen des Fuchsin's mit Bromnaphtalin oder Naphtylamin ein violetter Farbstoff entsteht, welcher weder im festen Zustande, noch in der alkoholischen Lösung, noch auf Wolle und Seide fixirt, dem Hofmann'schen Violett nachsteht. Die gesättigte alkoholische Lösung dieses Farbstoffes ist undurchsichtig, tief violett, beinahe schwarz gefärbt; im festen Zustand besitzt er Metallglanz und cantharidengrüne Farbe, wenn mit Bromnaphtalin, Metallglanz und kupferrothe Farbe aber, wenn mit Naphtylamin dargestellt. Die alkoholische Lösung beider zeigt jedoch gegen Säuren und Alkalien ein gleiches Verhalten. Durch Zusatz von wenig Salzsäure nämlich ändert sich die Farbe zunächst in Blau, beim wei-

*) Dingler, Polyt. Journal. CLXII. 294.

teren Zusatz in dunkles Grün; durch vorsichtigen Zusatz einer Kalilösung, ja selbst von Alkohol zu der grünen Lösung schlägt deren Farbe wieder in Blau, dann in Violett um. Durch überschüssige Kalilauge wird die violette Lösung gebräunt, und aus der prächtig braunen Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser die Base, in weissen Flocken gefällt, die abfiltrirt an der Luft alsbald kupferrothe Farbe und Metallglanz annehmen.

Eine Analyse dieses Farbstoffes ist noch nicht ausgeführt (und bin ich auch gezwungen, eine solche geschickteren und über mehr Zeit verfügenden Kräften zu überlassen), aber die Thatsache, dass 1 Mol. Fuchsin mit 1, 2 und selbst 3 Mol. Bromnaphthalin oder Naphtylamin bis zum Siedepunkte der letzteren Verbindungen erhitzt, stets violette Farbstoffe von obigen Eigenschaften lieferten, lässt die Bildung von Mononaphtylrosanilinsalzen fast mit voller Sicherheit vermuthen. Die Bildung blauer, oder überhaupt anders gefärbter Producte wurde unter diesen Verhältnissen nur in sofern beobachtet, als das überschüssige Bromnaphthalin sich stets blau gefärbt zeigte.

Ich versuchte noch die Ursache der kupferrothen Farbe des mit Naphtylamin und die cantharidengrüne des mit Bromnaphthalin erhaltenen Farbstoffes zu ergründen, und glaube die Erklärung dieser Erscheinung im Folgenden suchen zu dürfen.

Behandelt man den cantharidengrünen Farbstoff mit einer concentrirten Säure (Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure), so entstehen dunkelbraune Lösungen, an deren Oberfläche alsbald sich eine kupferglänzende Haut abscheidet, während die grösste Menge des Farbstoffes noch gelöst bleibt. Um auch diesen abzuscheiden, muss mit Wasser verdünnt werden, jedoch vorsichtig, da die Farbe sehr leicht wieder in Cantharidengrün umschlägt. Filtrirt man nun ab, so resultiren Lösungen, die noch immer Farbstoff aufgelöst enthalten und deswegen dunkel gefärbt sind. Laugt man nun das auf dem Filtrum Befindliche mit kaltem Alkohol aus, so resultiren zunächst violette Lösungen, schliesslich bleibt eine geringe Menge eines kupferrothen Farbstoffes auf dem Filtrum, welcher sich in Alkohol schwierig, aber mit sehr schöner blauer Farbe löst und Seide ohne Beize ebenso färbt. Die Menge dieses blauen Farbstoffes ist sehr gering und es scheint demnach, dass er sich aus Fuchsin und Naphtylamin reichlicher bildet. Ich behalte es mir vor, die näheren Bedingungen, nothwendig zur Bildung dieses, ohne Zweifel höher naphtylirten Rosanilins, zu erforschen.

Zum Schluss sei es mir erlaubt, darauf hinzuweisen, dass das oben beschriebene Violett mit dem Hofmann'schen Violett auch in seinem Verhalten gegen Ammoniak übereinstimmt und dass sich hiermit der Industrie eine gute Gelegenheit bietet, die Derivate des Naphthalins — welche bisher ausser zur Darstellung des Binitronaphtols,

der Benzoëssäure, Chloroxynaphtalinsäure und dem von Hofmann untersuchten Roth kaum anderweitig in grösserer Menge angewendet wurden — zu verwerthen.

87. William H. Doer: Einwirkung von Zinkstaub auf Nitronaphtalin.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 23. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

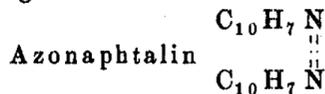
Trocknes gepulvertes Nitronaphtalin wurde mit seinem 20 bis 25fachen Gewichte Zinkstaub innig gemischt und in einer tiefen eisernen Schale, mit einer genau schliessenden gläsernen Schale bedeckt, einer nach und nach gesteigerten Temperatur ausgesetzt.

Zuerst (bis 150°) ging unverändertes Nitronaphtalin über, welches aus dem nach der Abkühlung strahlig krystallinisch erstarrenden Sublimate durch Weingeist in langen, blassgelben, seideglänzenden Nadeln erhalten wurde. Der Schmelzpunkt dieses durch Elementaranalyse und gasförmige Stickstoffbestimmung constatirten Nitronaphtalins wurde zu 51° gefunden, sein Erstarrungspunkt zu 35°.

Beim weitem Erhitzen gesellt sich dem noch unveränderten Nitronaphtalin zuerst in geringer Menge ein rother, harziger, noch nicht näher untersuchter Körper zu. Seine granatrothe alkoholische Lösung fluorescirt violett.

Ueber 300° sublimiren lange feine Nadeln von hell citronengelber Farbe und starkem Glanze, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerlöslich in Chloroform, etwas löslicher in Schwefelkohlenstoff, woraus beim Verdunsten wieder Nadelchen krystallisiren. Verdünnte Säuren greifen den Körper nicht an, von concentrirter Salzsäure wird er vorübergehend roth gefärbt, ohne sich zu lösen. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen ihn mit tiefrother Farbe, auf Wasserzusatz scheiden sich gelbe Flocken ab. Schmelzpunkt des Körpers 280°, Erstarrungspunkt 274° beobachtet; in höherer Temperatur sublimirt er unzersetzt, schmilzt beim Erhitzen auf dem Platinblech und brennt darauf mit Hinterlassung von ziemlich viel Kohle ruhig ab.

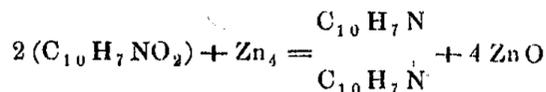
Die Analyse ergab die Constitution dieses Körpers als



- I. 0,1692 Grm. Substanz gaben mit PbCrO_4 verbrannt
0,5168 Grm. CO_2 und 0,0748 Grm. H_2O .
- II. 0,36,75 Grm. Substanz gaben mit CuO verbrannt
1,1358 Grm. CO_2 und 0,1710 Grm. H_2O .
- III. 0,1778 Grm. Substanz gaben
0,2784 Grm. $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ und 0,1190 Grm. Pt.

berechnet:		gefunden:		
		I.	II.	III.
$C_{20} = 240$	85,12	85,34	84,93	—
$H_{14} = 14$	4,96	5,12	5,16	—
$N_2 = 28$	9,92	—	—	9,56
	<u>282</u>			
	100,00			

Den Vorgang bei der Bildung dieser Verbindung kann man sich etwa so vorstellen:



Die Ausbeute ist im Verhältniß zum angewandten Nitronaphtalin ziemlich gering.

Ich behalte mir vor, diese Körper weiter zu verfolgen, sowie die Einwirkung des Zinkstaubes auf die höher nitrirten Naphtaline zu studiren.

Petersen's Privatlaboratorium in Frankf. a. M.

88. F. Rochleder: Ueber einige Farbstoffe aus Krapp.

(Eingegangen am 23. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Ausser Alizarin und Purpurin enthält der mit Mineralsäuren in der Wärme behandelte Krapp noch einige gelbe krystallisirte Substanzen, die in der Wurzel wahrscheinlich als Zuckerverbindungen enthalten sind. Ihre Menge ist gering und man braucht Tausende von Pfunden Krapp, um sich einige Lothe von dem Gemenge dieser Körper zu verschaffen. Das Material, welches ich zur Darstellung dieser Substanzen verwendete, war in der Fabrik von Wilhelm Brosche dargestellt. Ich erhielt es in Form von braungelben, harten, specifisch leichten Stücken, die sich leicht zu Pulver zerreiben liessen. In welchem Verhältnisse die Bestandtheile, welche ich daraus isolirt habe, zu den Producten stehen, welche Schunk aus seinem sogenannten Rubian erhalten hat, und zu den Körpern, welche Schützenberger in käuflichem Purpurin auffand, kann hier nicht näher erörtert werden, da die Analysen, welche von diesen Substanzen ausgeführt wurden, unter einander zu wenig Uebereinstimmung zeigen, als dafs sie hier weiter in Betrachtung gezogen werden könnten.

Das Material, welches mir zur Verfügung stand, löste sich in ätzender Natronlauge mit blutrother Farbe auf. Aus dieser Lösung fällt nach Zusatz von Salzsäure eine reichliche Menge gelatinöser, schmutziggelber Flocken nieder, die beim Kochen mit Wasser ihr Volumen vermindern und ihre gallertartige Beschaffenheit so weit einbüßen, das sie auf einem Filter nach dem Erkalten leicht ausgewaschen werden können.

Das Lösen in Alkali und Fällen hat den Zweck, die Substanzen leichter durch Lösungsmittel angreifbar zu machen.

Durch Behandeln mit Barytwasser löst sich ein grösserer Theil der Masse, ein kleinerer Theil bleibt als fast schwarzes Pulver ungelöst. Der gelöste Theil wird von dem unlöslichen durch ein Filter getrennt und der letztere mit Wasser gewaschen.

Indem ich mir vorbehalte auf die Bestandtheile des unlöslichen Antheiles später zurückzukommen, soll hier nur von den vier Körpern die Rede sein, deren Barytverbindungen in Wasser löslich sind.

Die blutrothe Lösung in Barytwasser wurde mit Salzsäure gefällt, die gefällte gelbliche Masse sammt der Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, um die gelatinöse Beschaffenheit des Niederschlages zu vermindern, dieser auf ein Filter gebracht und mit Wasser gewaschen. Nach dem Abtropfen des Wassers wurde er auf Löschpapier gebracht, um die Menge der Flüssigkeit grösstentheils zu entfernen und der noch feuchte Niederschlag mit so viel Essigsäurehydrat zum Sieden erhitzt als zur gänzlichen Lösung erforderlich war. Nach dem Erkalten erstarrte die rothgelbe essigsäure Lösung zu einem Kuchen von kleinen Krystallen, der auf ein Filter geworfen und mit kaltem Essigsäurehydrat ausgewaschen wurde, so lange die abtropfende Säure die Farbe einer gesättigten Lösung des Kaliumdichromates hatte.

Durch diese Behandlung wird ein in kalter Essigsäure sehr leicht löslicher, amorpher, harzartiger Körper entfernt, während nur wenig von den übrigen Bestandtheilen in Lösung geht. Die rothe Lösung mit Wasser versetzt, giebt einen gelben, klebrigen Niederschlag, dessen Verarbeitung auf krystallinische Bestandtheile wegen der geringen Menge, die er davon enthält, nicht lohnend ist.

Die auf dem Filter gebliebene, citronengelbe Masse wurde durch fractionirtes Krystallisiren aus einem siedenden Gemische von Essigsäure und Wasser, durch fractionirtes Krystallisiren dieser Fractionen aus heissem Weingeist, durch partielles Lösen in Weingeist und partielles Fällen der weingeistigen Lösungen durch Wasser in die verschiedenen Bestandtheile zerlegt. Es würde zu weit führen, wollte ich die Versuche durch Anwendung von Ammoniak, kohlensauren und doppeltkohlensauren Salzen, Eisenchlorid etc. eine Trennung der Substanzen zu bewirken hier ausführlich angeben, die ich alle im Verlauf der letzten Jahre angestellt habe.

Die vier Körper, welche ich von einander isolirt habe, stehen einander in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel so nahe, dass ihre Trennung nur durch oft wiederholte, zeitraubende Operationen bewerkstelligt werden konnte, und in ihren Eigenschaften gleichen sie sich so sehr, dass nur zahlreiche Analysen als Anhaltspunkt für die Nothwendigkeit weiterer Reinigungsversuche dienen könnten.

Ich habe von den verschiedenen Körpern viel zu wenig in reinem

Zustande erhalten, als dass es mir möglich gewesen wäre, weitere Untersuchungen über ihr Verhalten gegen Reagentien anzustellen, um daraus einen Schluss auf ihre Constitution machen zu können. Für die Richtigkeit der gefundenen Zusammensetzung spricht die Uebereinstimmung der Analysen und jede Analyse, welche sich im weiteren Verlaufe angegeben findet, ist von einer Substanz, die zu verschiedenen Zeiten auf verschiedene Art dargestellt wurde.

Dasjenige Product, welches in der grössten Menge in dem Gemenge sich vorfindet, welches nach Entfernung des harzartigen Körpers bleibt, nenne ich Isalizarin, da es dieselbe Zusammensetzung hat, wie das Alizarin, von dem es sich leicht unterscheidet durch die blutrothe Farbe seiner Lösung in Natronlauge und Kalilauge, durch die rothe Lösung, die es mit Barytwasser giebt. Die Farbe dieses Körpers liegt zwischen der Farbe des Alizarin und Purpurin nahezu in der Mitte. Mit Eisen- und Thonerdebeizen versehener Kattun wird dadurch nicht gefärbt. Grössere Krystalle dieses Körpers zu erhalten ist mir nicht gelungen. Die folgenden Analysen beziehen sich, wie oben erwähnt, auf Material von vier verschiedenen Darstellungen.

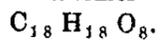
berechnet:		gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	
$C_{14} =$	168	70,00	70,18	70,02	70,03	70,01
$H_8 =$	8	3,33	3,61	3,62	3,65	3,61
$O_4 =$	64	26,67	26,21	26,36	26,32	26,38
	240	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00

Das Isalizarin ist von einem zweiten Körper begleitet, der in ausserordentlich geringer Menge sich in dem Gemenge vorfindet, von dem hier die Rede ist, so dass ich nicht im Stande war mehr davon rein zu erhalten, als zur Ausführung einer Analyse nöthig war. Dieselbe führte zur Formel $C_{15}H_{10}O_4$. Er ist dem Isalizarin zum Verwechseln ähnlich und seine Gegenwart in demselben erklärt den etwas zu hoch gefundenen Wasserstoffgehalt des Isalizarin.

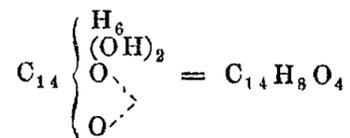
Ein dritter Körper, der in kleinerer Menge als das Isalizarin dieses begleitet, ist das Hydrisalizarin. Seine Farbe ist etwas heller gelb als die des Isalizarin.

Es löst sich in siedender Eisenchloridlösung mit dunkelbrauner Farbe, fällt zum Theil beim Erkalten, zum Theil nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in hellen gelben Flocken aus dieser Lösung nieder, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden.

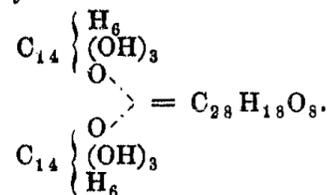
Vier Analysen führten zur Formel



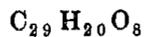
Schreibt man das Alizarin:



so liesse sich das Hydrisalizarin durch beistehende Formel bezeichnen:



Der vierte Körper, welcher das Isalizarin und die zwei bereits erwähnten Substanzen begleitet, ist dem Hydrisalizarin homolog und nach der Formel

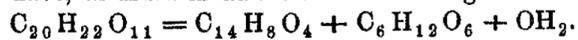


zusammengesetzt.

Bei einer Temperatur von 118 bis 120° C. sehr lange Zeit erhalten, verliert dieser Körper noch OH_2 , wobei er eine dunklere Farbe annimmt.

Gelegentlich erlaube ich mir auf die Zusammensetzung der Ruberythrin säure aufmerksam zu machen, welche ich vor vielen Jahren im Krapp aufgefunden habe. Ihre Zusammensetzung entspricht genau der Formel $\text{C}_{20} \text{H}_{22} \text{O}_{11}$.

Sie zerfällt durch Einwirkung von Säuren, wie ich damals angegeben habe, in Alizarin und Zucker nach folgendem Schema:

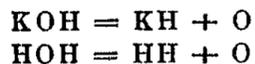


89. N. Bunge: Kurze Notiz über die Elektrolyse einiger chemischen Verbindungen.

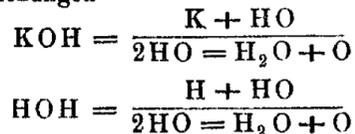
(Eingegangen am 26. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Ungeachtet der vielen Untersuchungen, welche wir über die Elektrolyse der chemischen Verbindungen besitzen, finden sich in unseren Kenntnissen über diesen Gegenstand einige Lücken, deren Ausfüllung nicht uninteressant wäre.

1. Wir haben bis jetzt keinen factischen Beweis, dass Körper, die eine den Alkoholen analoge chemische Struktur haben, sich gleich den Säuren elektrolysiren und also dem Daniell'schen elektrolytischen Gesetze folgen. Wir wissen nämlich nicht, ob das Kalihydrat oder das Wasser, falls es wirklich ein Electrolyt ist, nach den Gleichungen



oder nach den Gleichungen

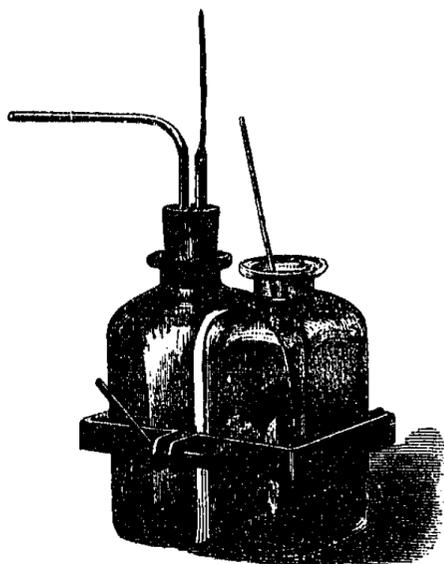


durch den galvanischen Strom zersetzt werden.

2. Wir haben bis jetzt keine Thatsachen, die entscheiden könnten, ob wirklich die bei der Elektrolyse der Sauerstoffsäuren an der Anode sich ausscheidende zusammengesetzte Gruppe als solche, oder, wie es Bourgoïn anzunehmen scheint, schon als Anhydrid der Säuren und Sauerstoff auf der Elektrode erscheint.

3. Das Verhalten der metaleptischen Abkömmlinge der organischen Säuren, so wie auch der sogenannten Sulfoverbindungen zum galvanischen Strome, ist bis jetzt, kann man sagen, gar nicht untersucht worden.

Um zur Lösung der oben erwähnten Fragen, so viel es mir möglich war, beizutragen, habe ich einige elektrolytische Versuche angestellt und will hier die von mir erhaltenen Resultate mittheilen, die zur Lösung der ersten und zweiten oben aufgestellten Fragen dienen sollen.



Der bei meinen Versuchen angewandte Apparat ist in beistehender Zeichnung abgebildet und ohne weiteres verständlich. Ich muss nur hier beifügen, dass die Scheidewand zwischen den beiden Flaschen aus Pergamentpapier bestand und dass der Apparat sich sehr practisch erwiesen hat.

1. Die erste Frage schien mir durch ein genaueres Studium der Elektrolyse der Alkohole oder vielmehr ihrer Metallderivate gelöst werden zu können. Es zeigt sich aber, dass wasserfreier Metylalkohol, Amylalkohol, so wie auch geschmolzenes Phenol, in wel-

chen Natrium gelöst war, den Strom sehr schlecht leiten; eine Batterie von sechs Bunsenschen Elementen brachte keine merkliche Zersetzung hervor. Fügt man zu den oben genannten Verbindungen Wasser, so leiten sie leicht den Strom. Dabei scheint sich aber nur das Natrium zu zersetzen: die sogenannten Alkoholate existiren demnach in wässrigen Lösungen als solche nicht. Ich war deshalb genöthigt, mich zu den Derivaten des Phenols zu wenden, die, wie bekannt, gut bestimmte Verbindungen mit Metallen geben. Ich wählte das Nitrophenol. Um die Reduction dieser Verbindung durch den an der Katode sich ausscheidenden Wasserstoff zu verhindern, füllte ich die Flasche, welche die Katodelektrode enthielt, mit einer wässrigen Lösung von kohlen-

saurem Kali, die andere Flasche wurde mit der Lösung der zu untersuchenden Substanz gefüllt. Unter diesen Umständen gab das Nitrophenolsaure Kali an der Anode Nitrophenol und Sauerstoff. Das trichlorphenolsaure Kali scheint sich gegen den galvanischen Strom analog zu verhalten. Wir haben also jetzt ein gewisses Recht, anzunehmen, dass die Verbindungen, welche eine dem Alkohol analoge Struktur haben, auch dem Daniell'schen Gesetze folgen.

Ich muss noch hier beifügen, dass ich bei der Elektrolyse des Alaunerde-Kalis auf der Anode Wasserstoff, auf der Katode Thonerde und Sauerstoff erhielt, was mit der oben aufgestellten Ansicht in Einklang steht.

2. Um Thatsachen zur Lösung der zweiten Frage zu gewinnen, wandte ich mich zur Elektrolyse der Thiosäuren, da es kaum zu hoffen ist, diese Frage durch eine nähere Untersuchung der Electrolyse der Sauerstoffsäuren direkt zu lösen. Ich unterwarf der Electrolyse die Thiocssigsäure und die Thiobenzoensäure, wobei ich im ersten Falle das Bisulfür des Acetyls, im zweiten das Bisulfür des Benzoyls erhalten habe. Diese Thatsachen berechtigen uns zu dem Schlusse, dass bei der Elektrolyse der Thiosäuren die an der Anode auftretende zusammengesetzte Gruppe als ein zusammenhängendes Ganzes ausgeschieden wird und dass also, der Analogie nach, wahrscheinlich das Gleiche bei der Electrolyse der Sauerstoffsäuren stattfindet.

Ich wollte die oben angeführte Reaction zur Aufklärung des so vielfach untersuchten Pseudoschwefelcyans anwenden und unterwarf das Rhodankalium der Elektrolyse in der Hoffnung, das Bisulfür des Cyans zu erhalten, für welches man das Pseudoschwefelcyan zu halten geneigt ist. Die Elektrolyse einer wässrigen Lösung des genannten Salzes gab an der Anode eine etwas gefärbte Flüssigkeit, die sich in der Salzlösung löste und aus welcher sich nach einiger Zeit und sogleich beim Erwärmen ein röthlich gelber flockiger Körper ausschied, welcher alle Eigenschaften des Pseudoschwefelcyans hatte. Ich glaubte anfangs, dass dieser Körper und also auch das Pseudoschwefelcyan ein Polymeres des Bisulfürs des Cyans sei; die Analysen zeigten aber, dass er gegen 0,83 % Wasserstoff enthält, was mit den Untersuchungen von Völkel ganz übereinstimmt. Den primitiven Körper, welcher sich bei der Electrolyse des Rhodankaliums auf der Anode abscheidet, gelang es mir bis jetzt nicht zu isoliren. Die Electrolyse des Rhodankaliums giebt uns also kein Mittel, das Bisulfür des Cyans darzustellen, es giebt aber eine leichte und bequeme Methode, das Pseudoschwefelcyan darzustellen, da die Ausbeute an demselben sehr gut ist.

Ich bin jetzt mit den Untersuchungen, die weiter angedeutet sind, beschäftigt, und will namentlich einige Chlor- und Amidosäuren, sowie auch eine ganze Reihe von Sulfoverbindungen, nämlich die

Amylätherschwefelsäure, die Sulfotrichlormethylsäure ($\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{OH}$), die Sulfobenzoëssäure (das Analogon der Benzoesäure), die Isäthionsäure (das Analogon der Milchsäure) und die Sulfoessigsäure (das Analogon der Malonsäure) der Elektrolyse unterworfen.

Leipzig, Laboratorium des Hrn. Professor Kolbe.

90. L. Henry: Untersuchungen über die Glycerinderivate.

§. 1. Ueber das Tribromhydrin (C_3H_5) Br_3 .

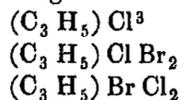
(Eingegangen am 26. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Mit Untersuchungen über die Isomerie unter den Glycerinderivaten beschäftigt, deren Resultate ich nächstens veröffentlichen werde, wurde meine Aufmerksamkeit auf das Tribromhydrin gezogen; verschiedene Umstände veranlassten mich, diesen Körper einem speciellen Studium zu unterwerfen.

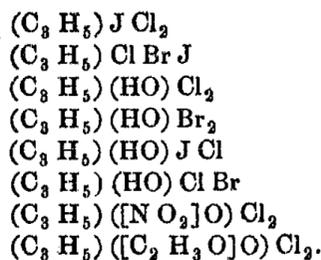
Die gesättigten Verbindungen (C_3H_5) X_3 des dreiatomigen Radicals (C_3H_5) können, wie bekannt ist, auf zwei verschiedenen Wegen oder mit zwei verschiedenen Stoffen erhalten werden, nämlich mit dem Glycerin (C_3H_5) $(\text{HO})_3$ und dem Allylkohol (C_3H_5) (HO) .

Da der Allylkohol das Glycerin als Ausgangspunkt hat, aus dem er durch Austritt eines Doppelatoms Hydroxyl (HO) entsteht, so ist es erlaubt zu schliessen, dass sowohl in dem Glycerin und in dem Allylkohol als wie in ihren Derivaten dieselbe Gruppe (C_3H_5) mit derselben Structur und mit derselben Constitution, welches auch diese letztere sei, sich vorfinde. Daraus folgt, dass die Verbindungen (C_3H_5) X_3 der Allyl- wie der Glycerinreihe von derselben Zusammensetzung, trotz der Verschiedenheit ihres Ursprungs, sich sehr nahe stehen und sogar identisch sein müssen. Ich werde später auf diesen Punkt zurückkommen.

Die Analogie oder die Identität der Glycerin- und Allyl-Verbindungen geht aus folgenden zahlreichen Körpern hervor: *)



*) Eine Anzahl der hier aufgeführten Glycerin- und Allylverbindungen ist neu; ich werde später ihre Beschreibung und die Analysen nachfolgen lassen. Einstweilen will ich nur hervorheben, dass sich die Allylverbindungen im Allgemeinen mit grosser Leichtigkeit nicht nur mit Chlor und Brom, sondern auch mit Chlorjod, mit unterchloriger Säure $(\text{HO})\text{Cl}$, mit wasserfreier Untersalpetersäure NO_2 , u. s. w. verbinden. Nebenbei sei bemerkt, dass Trichlorallyl $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_3$ und Dichlorjodallyl $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{J}$ viel leichter in reinem Zustande erhalten werden aus dem Allylchlorür $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}$ mittelst Chlor oder Chlorjod, als mittelst des Allyljodürs $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{J}$, dessen sich Oppenheim und Simpson bedienen.



Für obige so allgemeine Uebereinstimmung, giebt es bis jetzt nur eine einzige Ausnahme, gebildet durch das Tribromhydrin und das Tribromallyl oder Isotribromhydrin.

Das Tribromhydrin, erhalten durch Einwirkung von PBr_3 auf Dibromhydrin $(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{HO})\text{Br}_2$ oder Epibromhydrin $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{BrO}$, stellt nach Berthelot*) eine schwere Flüssigkeit dar, die sich bei 180° verflüchtigt und an der Luft schwach raucht.

Das Tribromallyl, wie es Wurtz**) durch Einwirkung von Brom auf Jodallyl erhielt***), stellt einen festen Körper dar, der in Prismen krystallisirt, bei $+16^\circ$ schmilzt und bei 217 bis 218° siedet.

Es ist bemerkenswerth, dass aus diesen beiden Körpern unter gewissen Bedingungen das Glycerin, aus dem sie mehr oder weniger direct abgeleitet sind, regenerirt werden kann.

Die Isomerie dieser beiden Körper ist bis heute ohne Erklärung geblieben, und sie ist um so auffallender, als sie bis heute eine ganz vereinzelt Thatsache ist.

Oppenheim †) hat längt die vollständige Uebereinstimmung der beiden Verbindungen Trichlorhydrin und Trichlorallyl nachgewiesen. Es ist mir nicht überflüssig erschienen, die Untersuchung darüber aufzunehmen, ob diese Isomerie wohl in Wirklichkeit existirt.

In Anbetracht dieser Erwägungen kamen mir Zweifel über die Genauigkeit der Angaben Berthelot's und über die Reinheit der Producte, so dass ich ungeachtet des hohen Namens dieser Autorität mich veranlasst fühlte, von neuem zu untersuchen, ob diese Isomerie eine begründete Thatsache sei.

Folgendes sind die Zahlen, die Berthelot für den betreffenden Körper publicirte: ††)

*) Annales de Chimie et de Physique Bd. XLVIII, S. 320. (1856.)

**) Ebendaselbst Bd. LI, p. 84. (1857.)

***) Das Tribromallyl wird leichter und schneller rein erhalten durch Einwirkung von Brom auf Bromallyl $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Br}$ in ätherischer Lösung.

†) Bulletin de la Société chimique de Paris Bd. II, p. 97. (1864.)

††) l. c. Seite 320. Dieses ist die einzige Analyse, die Berthelot publicirt hat, und ich glaube, dass keine andere bekannt ist; überhaupt scheinen sich die Chemiker seit der Erscheinung des Tribromhydrins 1856 nicht mehr mit die-

	gefunden:	berechnet:
C ₃	— 11,0 —	12,8
H ₅	— 2,1 —	1,8
Br ₃	— 86,2 —	85,4.

Wenn man versucht, sich auf Analogie ähnlicher Producte stützend, die Eigenschaften des Tribromhydrins a priori zu definiren, so kommt man zu dem Schlusse, dass dieser Körper die nämlichen Eigenschaften haben muss, welche Wurtz für das Tribromallyl angiebt.

Das Bibromäthylen (C₂H₄)Br₂ und das Tribromhydrin (C₃H₅)Br₃ sind zwei vollständig vergleichbare Körper, ihre procentische Zusammensetzung ist fast dieselbe; der erstere ist fest oder vielmehr wird leicht fest, der zweite muss es noch viel eher sein, besonders da sein Moleculargewicht höher ist. Die nämliche Uebereinstimmung besteht zwischen dem Bibromäthylen und dem Tribromallyl.

	Procentische Zu- sammensetzung.	Molecular- Gewicht.	Specifisches Gewicht.	Siede- punkt.	Schmelz- punkt.
(C ₂ H ₄)Br ₂	C — 12,8 H — 2,1 Br — 85,1	188	2,1629 bei +20°	129-132°	+ 9°.
(C ₃ H ₅)Br ₃	C — 12,81 H — 1,78 Br — 85,41	281	2,436 bei +13°	217-218°	+16°.

In Bezug auf die Flüchtigkeit geht aus der Vergleichung der entsprechenden gechlorten und gebromten Glycerinverbindungen hervor, dass durch die Vertretung je eines Atoms Chlor durch Brom, der Siedepunkt des ursprünglichen Körpers um circa 20° erhöht wird.

	Siedepunkt.	Unterschied.
C ₃ H ₅ < $\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{O} \end{matrix}$	— 118-119°	} 20-21°.
C ₃ H ₅ < $\begin{matrix} \text{Br} \\ \text{O} \end{matrix}$	— 138-140°	
C ₃ H ₅ < $\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{HO} \end{matrix}$	— 178°	} 41° = 20° × 2.
C ₃ H ₅ < $\begin{matrix} \text{Br}_2 \\ \text{HO} \end{matrix}$	— 290°	

sem Körper beschäftigt zu haben; die damals von Berthelot gegebene Beschreibung ist ohne Veränderung in die verschiedenen Hand- und Lehrbücher übergegangen.

Im Jahre 1860 erhielt Reboul,¹⁾ durch Behandlung des Tribromhydrins mit KHO, das Epibromhydrin C₃H₄Br₂; aber er scheint sich nicht mit dem Tribromhydrin selbst und mit der Analyse desselben beschäftigt zu haben — soviel wenigstens aus seiner Abhandlung zu erschen ist.

¹⁾ Annales de Chimie et de Physique Bd. LX, p. 42.

Darnach muss das Tribromhydrin bei 215—220° sieden, weil das Trichlorhydrin bei 155° siedet, circa 60° Differenz; gerade das Verhältniss, das zwischen Trichlorhydrin und Tribromallyl besteht. *)

	Siedepunkt.	Differenz.
$C_3H_5Cl_3$. . .	155°	} 63° = 21° × 3.
$C_3H_5Br_3$. . .	218—219°	

Aus der Vergleichung verschiedener Verbindungen der Allyl- und Glycerinäther geht ferner hervor, dass durch die Vertretung des Hydroxyls (HO) durch Br die Flüchtigkeit gerade der ursprünglichen Verbindung kaum modificirt wird.

	Siedepunkt.
C_3H_5 $\begin{matrix} \nearrow Br_2 \\ \searrow HO \end{matrix}$	219°
$(C_3H_5)_3Br_3$	217—218°
C_3H_5 $\begin{matrix} \nearrow Cl \\ \searrow Br(HO) \end{matrix}$	197°
C_3H_5 $\begin{matrix} \nearrow Cl \\ \searrow Br_2 \end{matrix}$	200°

Das Dibromhydrin siedet bei 219°; es folgt daraus, dass das Dichlorhydrin $(C_3H_5)_2Cl_2(OH)$ (Siedep. 176—178°) und das Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ (Siedep. 180° — Berthelot), trotz ihres so verschiedenen Moleculargewichts (129 u. 281) fast denselben Siedepunkt haben, während das Dibromhydrin $(C_3H_5)_2Br_2(OH)$ (Moleculargewicht = 218) bei 219° siedet.

Der Versuch hat meine Zweifel gerechtfertigt und meine Vermuthungen völlig bestätigt. Ich habe Tribromhydrin durch Einwirkung von PBr_5 auf ganz reines Dibromhydrin dargestellt. **)

*) Die nämlichen Verhältnisse werden zwischen den gechlorten und gebromten Verbindungen des Aethylens beobachtet, nur dass hier, weil das Moleculargewicht dieser Verbindungen geringer ist als das der correspondirenden Glycerinverbindungen, der Einfluss der Vertretung des Chlors durch Brom bedeutender ist.

	Moleculargewicht.	Siedepunkt.	Differenz.
$(C_2H_4)_2Cl_2$	99	84°,0	} 47° = 23,5 × 2.
$(C_2H_4)_2Br_2$	188	132°	
$(C_2H_4)_2Cl(HO)$	80,5	128°	} 27°
$(C_2H_4)_2Br(HO)$	125	155°	

Im Allgemeinen ist die Flüchtigkeitsdifferenz zwischen correspondirenden gechlorten und gebromten Verbindungen um so grösser, als das Moleculargewicht des Radicals der Verbindung im Verhältniss zum Moleculargewicht der Verbindung geringer ist.

**) Man lässt das Dibromhydrin tropfenweise auf fünffach Bromphosphor träufeln; die Einwirkung geht lebhaft und energisch unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure vor sich.

Ich habe, den Vorschriften von Hrn. Berthelot ziemlich folgend, das Di-

Ist die Reaction beendet, so behandelt man das Product mit Wasser, um das Phosphoroxybromid, POBr_3 , zu zerstören, oder wäscht es mit kohlensaurem Natron und trocknet es dann mit Chlorcalcium.

Das so erhaltene Rohproduct stellt eine braunrothe, sehr dichte Flüssigkeit dar, in der Chlorcalcium obenauf schwimmt. Der Destillation unterworfen, schwärzt sich die Flüssigkeit unter reichlicher Abgabe von Bromwasserstoffsäure;* das Thermometer zeigt 210° ; von diesem Punkt an beginnt die Flüssigkeit überzugehen, um bis zu Ende zwischen 218 und 221° constant zu bleiben. Das überdestillirte Product ist fast farblos; durch kohlensaures Natron von der Bromwasserstoffsäure befreit, dann getrocknet und nochmals rectificirt, ging es constant zwischen 219 und 221° über.

Die Verbindung hat bei der Analyse folgende Resultate gegeben:

- 1) 0,3448 Grm. gaben 0,6900 Grm. Bromsilber,
- 2) 0,3380 Grm. gaben 0,6758 Grm. Bromsilber.

Dies entspricht:

	berechnet.	gefunden.
$\text{C}_3 = 36$	— 12,81 . . .	—
$\text{H}_5 = 5$	— 1,78 . . .	—
$\text{Br}_3 = 240$	— 85,41 . . .	85,16 85,13.
	281.	

Das auf diese Weise dargestellte Tribromhydrin hat Eigenschaften, die mit denen des Tribromallyls in jeder Beziehung identisch sind. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur eine dicke, schleimige, farblose Flüssigkeit von schwachem ätherischen Geruch und nicht unangenehmen Geschmack. Seine Dichtigkeit beträgt 2,407 bei 10° . Die Verbindung ist neutral, unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol u. s. w., sie siedet ohne Zersetzung bei 219 — 221° , sie erstarrt in der Kälte und krystallisirt in langen, glänzenden, bei 16 — 17° schmelzenden Prismen.**)

bromhydrin durch Einwirkung von PBr^3 auf schwach erwärmtes syrupartiges Glycerin dargestellt. Bei Anwendung von ungefähr 1600 Grm. PBr^3 , die ich in drei Parthien auf 1600 Grm. Glycerin einwirken liess, habe ich 800 Grm. rohes Dibromhydrin erhalten. Daraus habe ich in Folge der zur Reinigung nothwendigen Rectificationen eine gewisse Quantität einer Flüssigkeit erhalten, die unlöslich ist, dichter als Wasser und unter 100° siedet. Diese Portion besteht zum grossen Theil aus Bromallyl; ich habe davon ungefähr 30 Grm. erhalten, die bei 70° siedeten. Die Bildung von Bromallyl, die bei dieser Reaction noch nicht angegeben war, vollzieht sich ohne Zweifel in Folge einer Reaction, die der analog ist, welche bei Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin Jodallyl giebt.

*) Das Auftreten dieser Bromwasserstoffsäure rührt ohne Zweifel von der in der Wärme stattfindenden Zerlegung der Glycerin-Bromphosphate her, es entstehen diese Producte durch die Einwirkung von Phosphoroxybromid auf Dibromhydrin.

**) Wie das Tribromallyl; dieser Körper zeigt in hohem Grade die Erscheinung der Uebersättigung. Er kann lange Zeit unter 16° flüssig bleiben, aber er wird aus diesem Zustande sofort fest, wenn man ein schon erstarrtes Blättchen desselben Körpers oder selbst von Tribromallyl einträgt. Diese Eigenthümlichkeit allein zeigt schon die Identität der beiden Körper.

Kaustisches Kali greift sie unter denselben Bedingungen an und giebt damit dieselben Producte, welche das Tribromallyl giebt. Ich habe die eine und die andere Verbindung über kaustischem Kali in Stangen aus einer im Oelbade erhitzten Retorte destillirt. Zwischen 140 und 150° thut sich eine sehr lebhaft Reaction kund; in dem Destillationsproduct lässt sich eine wässrige, oben schwimmende Schicht und eine schwere farblose Oelschicht unterscheiden; letztere siedet grösstentheils bei 144—146° und scheint ein Gemenge von Epibromhydrin $(C_3H_5)BrO$ (Siedep. 138—140°) und Epidibromhydrin $C_3H_4Br_2$ (Siedep. 150—151°) zu sein*): Ich bin Willens später auf diese Reaction zurückzukommen, constatire indess schon jetzt, dass bei Einwirkung von KOH Tribromhydrin und Tribromallyl sich auf gleiche Weise verhalten. Schliesslich will ich noch bemerken, dass Hr. Berthelot in seiner Abhandlung**) unter den Producten der Einwirkung von fünffach Bromphosphor auf Dibromhydrin oder Epibromhydrin eine besondere Verbindung kennzeichnet, die bei der Destillation gegen 210° übergeht und der er die Formel $C_3H_7Br_3O$ zuschreibt. Er betrachtet diese Verbindung wie ein Hydrat von Tribromhydrin $(C_3H_5)Br_3 + H_2O$ oder wie ein Bromhydrat von Dibromhydrin $(C_3H_5)HOBr_2 + HBr$; diese Verbindung hat ihm bei der Analyse folgende Zahlen gegeben:

C — 12,2
H — 2,7
Br — 79,0.

Die Formel $(C_3H_5)Br_3 + H_2O$ verlangt:

C — 12,0
H — 2,3
Br — 80,0.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass dieser Körper nichts ist als nur noch nicht völlig reines Tribromhydrin.

Löwen, März 1870.

91. N. Lubavin: Ueber Schiel's Chloralursäure.

(Mittheilung aus dem Privatlaboratorium von A. Ladenburg, eingegangen am 28. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Unter den zahlreichen Verbindungen die aus Harnsäure dargestellt werden können, war die Chloralursäure von Schiel eine von den wenigen, die noch höchst ungenügend untersucht sind. Ihre

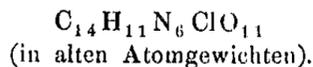
*) Eine Brombestimmung gab mir 71,40 pCt. in der Verbindung. Es ist das ungefähr das Mittel zwischen dem Bromgehalt jener beiden Verbindungen

$(C_3H_5)BrO$. . . Br = 58,89 pCt.
 $(C_3H_4)Br_2$. . . Br = 80,00 "
Mittel . . . 69,19 "

**) Die angeführte Abhandl. p. 820.

merkwürdige Zusammensetzung erweckte in mir das Interesse, sie einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, die mich sehr bald zur Ueberzeugung der Nichtexistenz dieser vermeintlichen Chloralursäure führte.

Schiel (Liebig's Annalen 112, 73) erhielt sie durch Schütteln der Harnsäure mit einer gesättigten Lösung von chloriger Säure und gab ihr folgende Formel:



Nachdem ich diese Substanz genau nach seinem Verfahren dargestellt hatte, zeigte sie dieselben Eigenschaften, die er beschreibt, erwies sich aber als ein Gemenge. Den Chlorgehalt verdankt sie dem Chlorammonium, das hier, wie es scheint, mit Parabansäure gemengt ist. Ich schliesse auf die Nichtexistenz der Chloralursäure aus folgenden Thatsachen:

1) Die Verbrennungen von Substanzen zweier verschiedener Darstellungen haben ziemlich weit von einander gehende Zahlen gegeben.

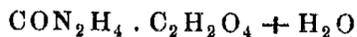
2) Nach einer Krystallisation aus Alkohol verminderte sich der Chlorgehalt von 16,1 % bis 10,3.

3) Kalilauge scheidet aus „Chloralursäure“ viel Ammoniak schon in der Kälte aus.

4) Der Silberniederschlag ist ungleichartig, er besteht aus Chlorsilber und einem in Salpetersäure löslichen Salze; aus dieser Lösung durch Ammoniak gefällt, bildet es einen schleimigen Niederschlag, wie parabansaures Silber.

5) Der Barytniederschlag war frei von Chlor und nach Zersetzung mit Schwefelsäure gab er oxalsauren Harnstoff.

Dieser oxalsaure Harnstoff war etwas anders zusammengesetzt, als der gewöhnliche, durch Fällung mit Oxalsäure dargestellte. Die Analyse (eine Verbrennung und eine Krystallwasserbestimmung) führte nämlich zu der Formel



Gewöhnlicher oxalsaurer Harnstoff ist aber wasserfrei und enthält auf 1 Mol. Oxalsäure 2 Mol. Harnstoff. Diese neue oxalsaure Verbindung des Harnstoffs krystallisirt in langen dünnen, glänzenden Blättchen, die im Wasserbade, zum Theil auch schon bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure, ihre Feuchtigkeit verlieren; sie haben stark sauren Geschmack und sind leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Im Laufe der Untersuchung war ich genöthigt den Schmelzpunkt des Harnstoffs zu bestimmen. Derselbe wird in den Lehrbüchern auf 120° angegeben. Der Schmelzpunkt aber, den ich bei Untersuchung des Harnstoffes aus „Chloralursäure“ fand, war 130°. Des

Vergleiches halber wurde der Schmelzpunkt des reinen aus cyansaurem Kali dargestellten Harnstoffs bestimmt, welcher 132° ergab.

92. A. Ladenburg: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Essigäther.

(Eingegangen am 28. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die englische Correspondenz in der letzten Nummer (4) der „Berichte“ veranlasst mich, der chemischen Gesellschaft eine kurze Mittheilung über eine Reihe von Versuchen zu machen, welche ich vor ungefähr einem Jahre ausführte, aber nicht publicirte, weil die in Angriff genommene Frage keine vollständige Lösung erhalten hatte. Wenn ich mich jetzt zu einer Veröffentlichung entschliesse, so geschieht es in der Hoffnung, dadurch eine Diskussion zum Abschluss zu bringen, welche die Frage behandelt, ob bei der Einwirkung von Natrium auf Essigäther Wasserstoff entwickelt werde oder nicht.

Ich war zu den folgenden Versuchen durch meine Arbeiten über Silicium geführt worden und zwar durch die Beobachtung, dass Chlorsilicium auf sogenannten reinen Essigäther in der Kälte unter lebhafter HCl-Entwicklung einwirkt. Ein genaueres Studium der Reaction ergab, dass sie einer Verunreinigung des Aethers zugeschrieben werden muss; denn wenn grössere Mengen von Essigäther mit SiCl_4 behandelt werden, so hört die Einwirkung sehr bald auf und die beiden Verbindungen können dann in zugeschmolzenen Kolben auf 120° erwärmt werden, ohne irgend welche Veränderung zu erleiden. Die Richtigkeit meines Schlusses, dass sogenannter reiner Essigäther noch kleine Mengen von Wasser und vielleicht Alkohol enthält, geht auch aus folgendem Versuch hervor. Wird Essigäther, der nach der gewöhnlichen Methode dargestellt war, wochenlang über Chlorcalcium gestanden hatte und über frisch geschmolzenem Chlorcalcium destillirt worden war, wo er zwischen 72 und 74° überging, im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt, dann von Neuem destillirt, so bleibt noch bei 80° ein Rückstand im Destillationsgefäss, der sauer reagirt, mit kohlensaurem Natron stark braust und einen deutlichen Essiggeruch besitzt.

Mit diesen Versuchen beschäftigt, kam mir Wanklyn's Abhandlung zu, wonach Natrium mit reinem Essigäther keinen Wasserstoff entwickeln soll. Ich beschloss, diese Angabe zu controliren, indem ich glaubte, in dem Chlorsilicium ein gutes Reinigungsmittel für den Essigäther zu besitzen.

So habe ich mich überzeugt, dass Essigäther, der auf SiCl_4 keine Einwirkung mehr ausübt, auch von Natrium in der Kälte nicht angegriffen wird und dass letzteres, wenn es, wie bei diesen Versuchen nothwendig ist, um jede Spur von Feuchtigkeit auszuschliessen, metallglänzend war, auch beim Siedepunkt des Essigäthers nicht

verändert wird. Erst nach mehrstündigem Kochen bemerkt man Spuren von weissen Flecken.

Um eine lebhaftere Einwirkung des Natriums zu erzielen, wurde der Essigäther mit Natrium in einen Kolben eingeschmolzen und auf 100° erhitzt, nachdem vorher der grösste Theil des noch vorhandenen Chlorsiliciums durch Destillation getrennt worden war. Die Zersetzung des Essigäthers geht unter diesen Umständen nur sehr langsam vor sich; oft muss stundenlang erhitzt werden, ehe dieselbe beginnt. Ich habe den Versuch mehrmals wiederholt und nur einmal in dem *matras* eine sehr geringe Menge eines brennbaren Gases gefunden, während die dem Natrium entsprechende Menge von Wasserstoff mehrere 100 C. C. hätte betragen müssen, bei allen andern Versuchen öffnete sich das *matras* nicht vor der Lampe.

Durch die Zersetzung geht das Natrium in ein Pulver über, das neben einer organischen Natriumverbindung aus NaCl besteht. Ich erkläre mir dies durch die Annahme, das Natrium zersetze den Essigäther unter Bildung von Natriumäthylat, welches seinerseits das noch beigemengte SiCl_4 in NaCl und Kieselsäureäther zerlegt, denn nach früheren gemeinschaftlich mit Friedel ausgeführten Versuchen wirkt Na auf SiCl_4 selbst bei hohen Temperaturen nicht ein.

Ich habe die mitgetheilten Beobachtungen noch dadurch controlirt, dass ich Essigäther durch POCl_3 von Wasser und Alkohol befreite und dann mit Natrium zusammenbrachte; auch hier habe ich ähnliche Wahrnehmungen gemacht: beim Zusammenbringen des Chlorids mit dem Aether entsteht eine Salzsäure-Entwicklung, die durch Erwärmung verstärkt wird, dann aber aufhört und so gereinigter Essigäther wird durch Natrium auch erst gegen 100° angegriffen, wobei wieder kein Gas gebildet wird.

Ich glaube aus diesen Thatsachen schliessen zu dürfen, dass die Einwirkung von Natrium auf Essigäther erst bei einer viel höheren Temperatur vor sich geht, als gewöhnlich angegeben wird und dass sie ohne Wasserstoffentwicklung erfolgt. Für die positive Seite der Frage, welches die directen Reactionsproducte sind, reichen diese Thatsachen nicht aus und dies ist der Grund, wesshalb ich sie der Oeffentlichkeit nicht schon früher übergeben habe. Sehr wahrscheinlich findet sich unter diesen Producten NaOC_2H_5 , dafür sprechen namentlich die ausführlichen und interessanten Untersuchungen Geuther's, ferner Friedel's Angabe über die Zersetzung des Amyläthers durch Natrium. Die vollständige Lösung dieses Problems scheint mir aber neuer sorgfältiger Versuche zu bedürfen.

93. August Vogel: Ammoniumcarbonat im Münchener Steinkohlen-Leuchtgase.

Als Ergänzung zu der interessanten Notiz von F. Rüdorff: „Krystalle von Ammoniumcarbonat im Leuchtgase“, *) ist zu erwähnen, dass auch im Münchener Leuchtgase vor Jahren ähnliche Krystalle aufgefunden worden sind. Ich habe darüber in der Sitzung der mathematisch-physikalischen Classe der kgl. Academie der Wissenschaften in München vom 8. Mai 1852 Bericht erstattet.***) Die Krystalle haben sich bei der Untersuchung als doppelt kohlensaures Ammoniak vollkommen frei von schwefelsauren Salzen und Chlorverbindungen ergeben. Da eine quantitative Analyse damals nicht vorgenommen worden ist, so behalte ich mir vor, wenn von dem Materiale sich noch etwas vorfindet, eine quantitative Bestimmung des Ammoniaks zum Nachweise der Identität beider Produkte nachzutragen. In den von mir beschriebenen Krystallen waren Spuren von Jod und Schwefelcyan vorhanden; es dürfte vielleicht von Interesse sein, auch die Krystalle der Berliner Gasanstalt auf einen Gehalt an diesen begleitenden Bestandtheilen zu prüfen.

Correspondenzen.

94. K. O. Cech, aus Prag, den 22. März.

In der am 12. März abgehaltenen Sitzung der naturhistorischen Section des böhmischen Museums besprach Hr. Prof. Dr. Borzicky neuere Mineralien und neue Fundorte derselben. Namentlich erwähnte er des weissen, harzigen Fichtelits, welcher neuerdings von Hrn. Assistenten Slavik in den Torfen von Borkovic bei Tabor gefunden wurde. Nachdem interessante neue Mineralien vorgezeigt wurden, besprach er eingehend die Eigenschaften und die Zusammensetzung eines bisher unbekanntes Uran haltenden Minerals, welches im Flussspath von Wösendorf und Schwandorf (Baiern) sporadisch vorkommt. Dieser bairische Fluorit wird in den gräf. Waldstein'schen Eisenhütten zu Sedlec bei Pilsen im Hüttenprocess verwendet; Prof. Borzicky wurde von Dr. Cech und Hr. Assistent Freyn auf dieses neue Mineral aufmerksam gemacht und es gelang ihm erst nach vielen vergeblichen Versuchen eine hinreichende Menge der überaus kleinen

*) Diese Berichte. 8. Jahrgang, 1870. S. 228.

**) Gelehrte Anzeigen. B. XXXIV. S. 597.

und zarten gelben Nadeln des seltenen Minerals zur Analyse zu erhalten.

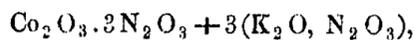
Hr. Al. Jandousch berichtete in einer Versammlung hiesiger Aerzte über einen neuen giftigen Stoff, welchen derselbe in den Knollen von *Aconitum Napellus*. L. gefunden haben will. Er forschte nach dem von mehreren Beobachtern in den Aconitus-Knollen neben Aconitin aufgestellten, aus physiologischen Versuchen abgeleiteten giftigen Stoff und fand, dass derselbe (Schroff's scharfes Princip des Aconits darzustellen scheint und) aus der Wurzel sich abscheiden lasse. Bezüglich seiner chemischen Natur bleibt vorläufig unentschieden, ob die Aconitknollen neben Aconitsäure eine eigenthümliche giftige Säure enthalten, oder ob der isolirte Körper eine Verbindung der Aconitsäure sei.

Auf ein Kaninchen wirkten 0.0009 gr. tödtlich. Verfasser hofft, diesen Punkt durch weitere Versuche aufzuklären.

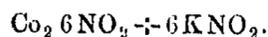
95. W. Gibbs aus Cambridge (Vereinigte Staaten von Amerika) am 1. März.

Hr. S. P. Sadtler hat die Verbindungen von Cobalt mit salpetriger Säure und den Alkalien in meinem Laboratorium studirt. Es ist ihm, wie ich meine, gelungen, die Zusammensetzung dieser merkwürdigen Salze endlich festzustellen. Seine Hauptresultate sind folgende:

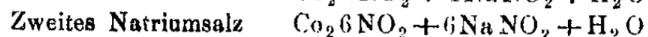
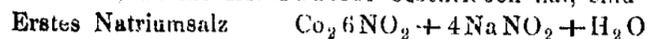
Das sogenannte Fischer'sche Salz hat im wesentlichen die Formel



oder



Es ist wasserfrei oder enthält ein, zwei, drei oder vier Atome Wasser, je nach dem Grade der Concentration der angewandten Lösungen. Die Formel wurde abgeleitet aus zahlreichen Analysen von sechs verschiedenen in mit Essigsäure stark angesäuerten Chlorcobalt-Lösungen erhaltenen Präparaten. Das allgemeine Resultat stimmt mit dem von Erdmann überein, und das Salz gleicht vollkommen dem Rhodiumsalze von Lang $\text{Rh}_2 6\text{NO}_2 + 6\text{KNO}_2 + 2\text{aq.}$, so wie auch einem noch nicht beschriebenen Iridiumsalze von Gibbs, $\text{Ir}_2 6\text{NO}_2 + 6\text{KNO}_2 + 2\text{aq.}$ Hr. Sadtler vergleicht das Salz auch mit dem bekannten Doppel-Cyanid, $\text{Co}_2\text{Cy}_6 + 6\text{KCy}$. Die anderen Verbindungen derselben Art, welche Hr. Sadtler beschrieben hat, sind folgende:

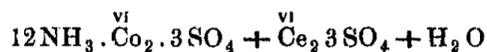


Erstes Ammoniumsalz	$\text{Co}_2 6\text{NO}_2 + 4\text{NH}_4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Zweites Ammoniumsalz	$\text{Co}_2 6\text{NO}_2 + 6(\text{NH}_4\text{NO}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$
Luteo Cobaltsalz	$\text{Co}_2 6\text{NO}_2 + \text{Co}_2 \cdot 12\text{NH}_3 \cdot 6\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Roseo Cobaltsalz	$\text{Co}_2 6\text{NO}_2 + \text{Co}_2 \cdot 10\text{NH}_3 \cdot 6\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Erstes Kalisalz	$2(\text{Co}_2\text{NO}_2) + 2(\text{KNO}_2) + \text{H}_2\text{O}$
Zweites Kalisalz	$\text{CoNO}_2 + 2(\text{KNO}_2) + \text{H}_2\text{O}$

Die Salze von Luteocobalt und Roseocobalt sind sehr schöne krystallinische Niederschläge, die in kaltem Wasser unlöslich sind. Sie liefern eine vollkommene Bestätigung der Richtigkeit der angenommenen Formel des ursprünglichen Kalisalzes von Fischer. Die am Datum dieses Briefes noch nicht publicirte Abhandlung*) des Hrn. Sadtler enthält, ausser den oben mitgetheilten Resultaten, verschiedene werthvolle analytische Beiträge.

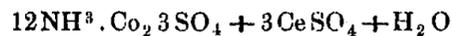
2. Ueber einige neue Schwefelsäure-Salze aus dem Gemische der Cer-Metalle.

Hr. C. H. Wing hat ebenfalls in meinem Laboratorium eine Menge interessanter Cersalze untersucht. Vollkommen reines Cersulfat wurde nach der von Wolf modificirten Herrmann'schen Methode dargestellt. Aus zwei Analysen dieses Salzes leitet Hr. Wing für das Cer das Aequivalent 45,66. Herr Wolf hatte in Bunsen's Laboratorium die Zahl 45,67 erhalten. Wird eine sehr saure Lösung des Ceroxydulsulfat mit schwefelsaurem Luteocobalt vermischt, so erhält man einen sehr schönen krystallinischen hellgelben Niederschlag, welcher, nach den fast übereinstimmenden Analysen des Hrn. Wing, die Formel



hat. Das Salz lässt sich bis auf 150° C. ohne Zersetzung erhitzen.

Wird Ceroxydulsulfat mit schwefelsaurem Luteocobalt vermischt, so erhält man ein anderes Salz, welches die Formel



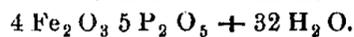
hat. Dieses Salz ist ebenfalls krystallinisch. Die kleinen Krystalle sind unter dem Mikroskope durchaus nicht von denen des oben angegebenen Ceroxydsalzes zu unterscheiden, und scheinen selbst damit isomorph zu sein. Ganz ähnliche Salze von Ceroyd und Roseocobalt und von Ceroydul und Roseocobalt existiren. Sie scheinen ebenfalls isomorph zu sein. Leider war es unmöglich, messbare Krystalle zu erhalten. Herr Wing hat vergebens versucht, ein didymfreies Ceroyd dadurch zu bekommen, dass er eine Lösung von Ceroydul mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure oxydirte und dann

*) American Journal of science von Silliman and Dana. March. 1870.

mit schwefelsaurem Luteocobalt versetzte. Das schöne Doppelsalz enthielt immer Didym, als Di_2O_3 .

3. Trennung der Phosphorsäure von verschiedenen Basen.

Hr. Paul Schweitzer in New York hat eine sehr gediegene Abhandlung über die Trennung der Phosphorsäure von den Basen geliefert. Der Verfasser bereitete zunächst phosphorsaures Eisenoxyd, indem er Eisenchlorid in eine Auflösung von phosphorsaurem Natron goss. Der gut ausgesäuerte Niederschlag wurde dann getrocknet, gepulvert und gesiebt. In einer Portion dieses Präparates wurde dann das Eisen durch übermangansaures Kali, das Wasser durch Glühen, und die Phosphorsäure durch den Verlust bestimmt. Das bei 100° getrocknete Salz erwies sich als



In einer anderen Portion desselben Salzes wurde die Phosphorsäure durch Molybdänlösung gefällt. Es wurden in drei Analysen 36,74 pCt., 36,73 pCt. und 36,74 pCt. Phosphorsäure erhalten. In einem zweiten Experimente wurde das Salz mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron, kohlensaurem Kali, salpetersaurem Kali und Kieselsäure geschmolzen. Nach vollständiger Trennung der Kieselsäure und des Eisenoxyds wurde das phosphorsaure Natron mehrere Stunden mit Schwefelsäure gekocht, um das vorhandene pyrophosphorsaure Salz in die dreibasische Modification zu verwandeln. Die Säure wurde dann als pyrophosphorsaure Talkerde gewogen und in drei Analysen 36,63 pCt., 36,71 pCt., 36,59 pCt. erhalten. Der Verfasser empfiehlt diese Methode als besonders genau und bequem. In einem dritten Versuche wurde die Methode, welche Fischer für die Trennung der Phosphorsäure von Thonerde angegeben hat, probirt. Diese Methode ergab sich in ihrer Anwendung auf die Trennung der Phosphorsäure und des Eisenoxyds als äusserst unbequem und lästig bei keiner grossen Genauigkeit. Es wurden 36,40 pCt. Phosphorsäure erhalten. Danach wurde der Versuch gemacht, das Eisen von der Phosphorsäure durch Schwefelammonium zu trennen. In drei Analysen wurden 36,00 pCt., 35,91 pCt. und 35,92 pCt. Phosphorsäure erhalten, woraus man sieht, dass die Methode gänzlich verworfen werden muss. Rose's Methode vermittelst Quecksilber und Salpetersäure wurde ebenfalls probirt. Es wurden wieder in drei Analysen 35,98 pCt., 35,85 pCt. und 35,88 pCt. Phosphorsäure erhalten; die Methode ist daher durchaus nicht zu empfehlen. Der Verfasser erhielt keine besseren Resultate, als er das phosphorsaure Eisenoxyd mit einem Gemenge von sechs Theilen kohlensaurem Natron und einem Theile Salpeter schmolz und die Operation noch einmal wiederholte. Er erhielt nun 35,41 pCt., 35,81 pCt. und 35,19 pCt. Phosphorsäure. Er beobachtete ferner, dass die Salze der Alkalien neben

phosphorsaurer Thonerde Ammoniak lösen als wässriges Ammoniak allein. Der Verfasser schliesst aus seinen zahlreichen und sorgfältig ausgeführten Versuchen, dass die Molybdänsäure-Methode und die Kieselsäure-Methode von Berzelius die einzigen sind, wodurch man eine so vollständige Trennung der Phosphorsäure von Eisenoxyd erreichen kann, dass nur Spuren der Säure bei dem Oxyd bleiben. Eine ähnliche Reihe von Versuchen wurde darauf mit phosphorsaurer Thonerde unternommen. Das Salz wurde gerade wie das Eisenoxydsalz dargestellt, und hatte die Formel $4 Al_2 O_3 \cdot 5 P_2 O_5 + 58 HO$, welche 32,78 pCt. Thonerde verlangt. Die dann mit Molybdänsäure ausgeführten Analysen ergaben 32,31 pCt., 32,39 pCt. und 32,36 pCt. Phosphorsäure. Es wurden dann drei Analysen nach der bekannten Methode von Berzelius mit Kieselsäure gemacht. Diese gaben fast genau dieselben Zahlen, nämlich 32,31 pCt., 31,28 pCt. und 32,35 pCt. Phosphorsäure. Endlich wurde die Methode von Fuchs probirt. Um aber die alkalischen Salze zu entfernen, wurde die Lösung nach der Trennung der Kieselsäure mit wenig concentrirter Schwefelsäure gekocht, und dann mit $Pb(NO_3)_2$, NH_3 und $CO_3(NH_4)_2$ versetzt, worauf die weitere Trennung wie gewöhnlich geschah. Drei Analysen ergaben 32,71 pCt., 32,56 pCt. und 32,79 pCt. Phosphorsäure. Die Methode scheint daher empfehlenswerth.

96. C. W. Blomstrand, aus Lund am 30. März.

Ihrem werthen Auftrage, eine Scandinavische Correspondenz zu übernehmen, zunächst was Schweden betrifft, Folge leistend, erlaube ich mir vorerst zu bemerken, dass ein schwedischer Bericht über Leistungen im Gebiete der Chemie ganz anderer Art werden muss, als diejenigen, die Ihnen von den grossen Kulturländern mit ihrem Reichtum an Chemikern und demnach auch an immer neuen Ergebnissen der chemischen Forschung zugehen. Eine speciell chemische Zeitschrift rein wissenschaftlichen Inhalts fehlt leider noch und ein wissenschaftlicher Verein, um die Arbeiten mit verschiedenen Vertretern der Chemie in nähern Zusammenhang zu bringen, wird wohl schon wegen der rein lokalen Verhältnisse lange nicht existiren. Es wird also die Aufgabe des Berichterstatters sein, das chemisch Bemerkenswerthe verschiedenerart zu sammeln und dann und wann ohne Anspruch an Regelmässigkeit der Correspondenz kurz zu relatiren.

Ich glaube, es wird dabei vor Allem wichtig, was die academische Dissertationsliteratur chemischen Inhalts bringt, genau zu beachten. Abhandlungen, in einer Sprache anderwärts so wenig bekannt, wie die schwedische es ist, geschrieben, bleiben leicht der grossen Leserwelt

gänzlich unbekannt und fallen nur zu oft am Ende der Vergessenheit anheim.

Ich mache also den Anfang mit einigen Untersuchungen, deren Ergebnisse in dieser Form mitgetheilt, so viel ich weiss, noch gar nicht in ausländischen Journalen erwähnt worden sind. Da es sich allerdings weniger darum handelt, Ihnen was Neues als überhaupt das Unbekannte mitzutheilen, so nehme ich keinen Anstand, auch Abhandlungen ziemlich alten Datums hier zu erwähnen.

Uebrigens möchte es mir erlaubt sein, hier und dort einige kurze Bemerkungen dem Berichte anzuknüpfen.

So liegt mir erstens eine Abhandlung von J. O. Rosenberg (Lund 1866, in die Acta Universitatis aufgenommen) über die Nitroschwefeleisenverbindungen vor.

Bekanntlich wurde diese eigenthümliche Klasse von Körpern von Roussin 1858 entdeckt und von Porczinsky 1860 weiter untersucht. Bei möglichst sorgfältigen und oft wiederholten Analysen hat Verf. wesentlich andere Resultate als seine beiden Vorgänger erhalten, aber doch nicht, und zwar eben deshalb nur um so weniger, zu einer wirklich erschöpfenden Auseinandersetzung des Gegenstands gelangen können.

Das „Binitrosulfure de Fer“ Roussin's oder das „nitroschwefeleisensaure Schwefeleisen“ Porczinsky's enthält also nach den Angaben der verschiedenen Chemiker:

	R—n	P—y	R—g
Fe . . .	37,00	39,90	38,70.
S . . .	35,20	21,04	18,52.
NO . .	26,40	28,69	34,65.
H ₂ O . .	0,44(H)	8,22	7,56.
	99,04	97,85	99,43.

Der Schwefelgehalt, der am meisten differirt, wurde durch Verbrennen mit Soda und HgO bestimmt. Sieben Analysen S = 18,09 bis 18,99. Die übrigen, in anderer Weise ausgeführt, ergaben sämmtlich Verlust: 16,80 bis 17,06 und wurden nicht in Rechnung gebracht.

Die befriedigendsten Resultate in Bezug auf Stickoxyd wurden nach der Methode von Harconat, d. h. durch Ueberführen in NH₃ mittelst Zink und Eisen gewonnen. Sieben Analysen gaben 15,56 bis 16,74, medium 16,17 N, entspr. 34,65 NO. Dass der Stickstoff in dieser Form vorhanden ist, wurde durch vier Versuche nachgewiesen, wobei das durch Kupfervitriollösung abgeschiedene NO in Eisenchlorür aufgenommen und gewogen wurde. Gef. NO = 27,28 bis 33,06. Während von R—n die Formel Fe₂S₃, 2NO + H₂S, von P—y dagegen die Formel FeS, Fe₂S₃(NO)₄ + 2H₂O gegeben wird, entspricht die Analyse R—g's der empirischen Formel Fe₂S₅(NO)₁₀ + 4H₂O.

Die Darstellung (salpetrigs. Kali, Schwefelammonium und Eisen-
vitriol), sowie die Eigenschaften lassen nicht der Annahme Raum, dass
verschiedene Körper Gegenstand der Untersuchung gewesen sein.

Von den durch Zersetzung mit Alkali entstehenden Körpern (wo-
bei Verf. gegen P--y die Angabe R--n's durch Versuche bestätigt,
dass das entweichende Gas Ammoniak ist), wurden das Kali- und
Natronsalz untersucht.

Das Nitroschwefeleisenkalium enthält nach

	P--y	R--g
Fe . . .	23,73	23,50,
S . . .	17,87	14,68,
NO . . .	25,12	27,30,
K . . .	15,35	16,70,
H ₂ O . .	16,50	17,28.
	<u>98,57</u>	<u>99,46.</u>

Der Schwefel wurde in sechs Versuchen bestimmt (14,39 bis
14,95), der Stickstoff in drei (12,68—12,79), das Kalium in vier
(16,24—17,15).

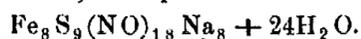
P--y schreibt hiernach: $K_2S, Fe_2S_3(NO)_4 + aq$; die Analyse
R--g's entspricht: $Fe_2S_3(NO)_4K_8 + 19H_2O$.

Das entsprechende Natronsalz enthält nach

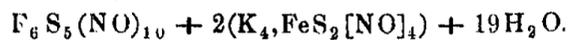
	R--n	R--g
Fe . . .	22,21	24,01,
S . . .	38,25	14,59,
NO . . .	11,95	28,67,
Na . . .	27,95	9,77,
H ₂ O . .	—	22,83.
		<u>99,87.</u>

Die Zahlen R--n's sind nach seiner Formel $Fe_2S_3(NO)_2, 3Na_2S$
berechnet; allerdings wäre dabei auch das Wasser in Rechnung zu
tragen. Die Uebereinstimmung würde doch keineswegs besser werden.

Den Resultaten R--g's entspricht die Formel



Verf. glaubt diese empirischen Formeln wenigstens in zwei Membra
auflösen zu können, z. B. das Kalisalz:



Es entspräche der Zersetzung dieser Salze durch Säuren in die
ursprüngliche Verbindung und einen neuen Körper. Die hübsch kry-
stallisirenden rothen Salze, welche R--n als Producte dieses letzteren
mit Schwefelalkalium beschreibt, konnte Verf. wenigstens nicht in be-
stimmbarer Form erhalten.

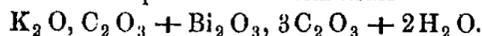
Ein Versuch, diese eigenthümlichen Substanzen rationell aufzu-

fassen, wäre in jeder Hinsicht verfrüht. Noch weniger lassen sich die Widersprüche der bis jetzt vorliegenden Angaben erklären.

In einer Abhandlung (mitgeteilt in Lund's Univ. Arsskrift 1867) beschreibt N. Svenssen folgende Salze des Antimonoxydes mit Oxalsäure:

- 1) $\text{Sb}_2\text{O}_3, 2\text{C}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O};$
- 2) $\text{K}_2\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3, 3\text{C}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O};$
- 3) $3(\text{K}_2\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3) + \text{Sb}_2\text{O}_3, 3\text{C}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O};$
- 4) $\text{K}_2\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3, 3\text{C}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O};$
- 5) $3(\text{K}_2\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3) + \text{Sb}_2\text{O}_3, 3\text{C}_2\text{O}_3 + 2(\text{K}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_2\text{O}_3) + 5\text{H}_2\text{O};$
- 6) $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3) + \text{Sb}_2\text{O}_3, 3\text{C}_2\text{O}_3 + 9\text{H}_2\text{O};$
- 7) $\text{Am}_2\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3, 3\text{C}_2\text{O}_3 + 10\text{H}_2\text{O};$
- 8) $3(\text{Am}_2\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3) + 2(\text{Sb}_2\text{O}_3, 3\text{C}_2\text{O}_3) + 16\text{H}_2\text{O};$
- 9) $3(\text{Am}_2\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3) + \text{Sb}_2\text{O}_3, 3\text{C}_2\text{O}_3 + \text{Am}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_2\text{O}_3 + 15\text{H}_2\text{O}.$

Hierzu noch das entsprechende Wismutsalz:



Verf. glaubt hiermit, und zwar mit Recht, die Ansicht Peligot's, das Antimonoxyd wirke immer als Antimonyloxyd $\text{Sb}_2\text{O}_2 \cdot \text{O}$, widerlegt. Die überhaupt bei schwachen Basen und Säuren gewöhnliche Wechselung der Sättigungscapacität macht sich auch hier geltend.

Atomistisch aufgefasst, wären die genannten Salze etwa in folgender Weise zu formuliren:

- 1) $\text{Sb} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{H} \\ \text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \end{smallmatrix};$
- 2) $\text{K} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Sb} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O};$
- 3) $\text{K}_3 \cdot \text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{O}_3 \cdot \text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$ oder $4\text{H}_2\text{O};$
- 4) $\text{K}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Sb} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O};$
- 5) $\text{Na}_3 \cdot \text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{O}_3 \cdot \text{Sb} + 4\text{H}_2.$

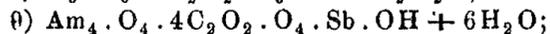
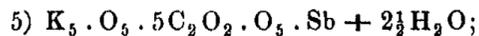
Diese Salze sind alle ganz normal und im Voraus zu erwarten. Dass jedoch die Antimonoxalsäure vorzugsweise (wie in 3 und 6) 3 basisch wirkt, zeigt uns die Beständigkeit und die leichte Entstehung dieser Salze, gleichwie die entsprechenden 3 basischen Salze des Antimonchlorides: $\text{K}_3 \cdot \text{Cl}_3 \cdot \text{Sb}$, $\text{Na}_3 \cdot \text{Cl}_3 \cdot \text{Sb}$ *) am leichtesten zu erhalten sind. Das Salz 4) durch seine grossen, gut ausgebildeten Krystalle das am meisten ausgezeichnete von Allen, entspricht vollständig den

*) Durch den Strich bezeichne ich mit Berzelius die Doppelatome. Cl , Fl sind also die als 2 atomige Amphide wirkenden Haloide.

Ueberhaupt finde ich es zweckmässig, die Zeichen das bedeuten zu lassen, was sie von Anfang an bedeutet haben. So fällt es mir nicht ein, statt $\text{K}_2\text{O}, \text{SO}_3$, wie es jetzt öfters geschieht, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ zu schreiben. Während ich wie früher das , immer als Zeichen der Addition nehme, bezeichne ich mit dem die atomistische Bindung, und zwar um, wo es von Nutzen sein kann, die näheren Glieder des Ganzen bestimmter zu unterscheiden, wie z. B. $\text{NH}_4 \cdot \text{Cl}$ statt NH_4 ; Cl ; $\text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ statt HOH .

Chlorsalzen: $K_2Cl_2 \cdot SbCl$, $Ba \cdot Cl_2 \cdot SbCl$. Das 1 basische Salz 2) wird durch Wasser zersetzt. Das entsprechende Chlorsalz $K \cdot Cl \cdot SbCl_2$, obgleich es allerdings existiren mag, scheint noch nicht dargestellt zu sein. Das Fluorsalz $K \cdot Fl \cdot SbFl_2$ ist doch jedenfalls bekannt. In Betreff der noch übrigen Salze hindert natürlich nichts bei der additionellen Auffassung noch stehen zu bleiben. Die Existenz molecularer Verbindungsformen kann allerdings nicht geläugnet werden. Doch nehme ich keinen Anstand, den Versuch zu wagen, wenigstens die Salze 5) und 9), die sich ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisiren liessen, atomistisch zu formuliren.

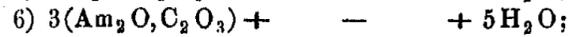
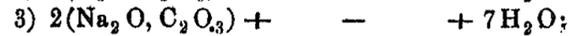
Es wäre etwa:



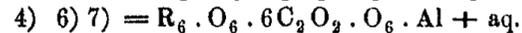
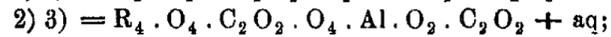
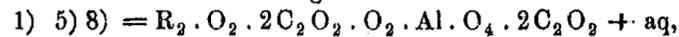
d. h. es wären Verbindungen des 5atomigen Metalles, was mir an sich nichts Befremdendes bietet. Das electro-chemisch schwach markirte Antimon könnte freilich auch in der dritten Sättigungsstufe mit Oxalsäure eine combinirte Säure geben, wodurch sich das positive Metall sättigt. Das Salz 5) setzte sich endlich aus der Mutterlauge nach 3 und 4) ab, zu deren Bereitung saures oxals. Kali mit Antimonoxyd und Kalihydrat versetzt wurde. Es wäre möglich, dass sich in dem Oxyde eine kleine Menge der Säure vorfand. Uebrigens lässt sich die Möglichkeit solcher Verbindungen, wie die hier in Frage gestellten, leicht experimentell entscheiden.

Das Salz 8) wurde nur einmal erhalten und war nicht ohne Zersetzung löslich. Es lässt sich atomistisch nicht erklären, vielleicht ist es ein Gemenge.

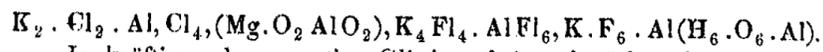
In einer Abhandlung noch älteren Datums (Lund 1858) berichtet A. Z. Collin über oxalsaure Doppelsalze des Aluminiumoxydes, wovon er folgende dargestellt hat:



Es wären atomistisch ausgedrückt:



Die Aluminiumoxalsäure zeigt also die von vornherein anzunehmende Wechselung der Sättigungscapacität, entsprechend den Haloid-salzen:



Je kräftiger das negative Glied und je schwächer das positive, desto höher die Sättigungscapazität.

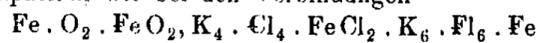
Gelegentlich der Beschreibung einiger neuen schwedischer Mineralien (Oefversigt af svenska Vetenskaps Akademiens Förhandlingar januari 1870) habe ich Anlass gefunden, von den bis jetzt bekannten negativen Salzen des FeS_3 eine Zusammenstellung zu liefern, die ich auch hier erwähnen möchte:

- 1) Chalkopyrit $Cu \cdot S_2 \cdot FeS_2$;
- 2) Walleriit $Cu_2 \cdot S_4 \cdot FeS + Mg_2 \cdot O_4 \cdot (Fe, Al)O + 4H_2O$
oder
pos. A = Amphid: $R_2 \cdot A_4 \cdot RA + 2H_2O$;
- 3) Pyrrhotin $Fe_3 \cdot S_6 \cdot Fe$,
Chalkopyrrhotin . $Fe_2 Cu \cdot S_6 \cdot Fe$,
Chalkomkilit . . . $Cu_3 \cdot S_6 \cdot Fe$,
Sternbergit $Fe_2 Ag_2 \cdot S_6 \cdot Fe$.

Die näheren Gründe, warum ich für den Pyrrhotin die Formel $3FeS, FeS_3$ und nicht $5FeS, FeS_3$ annehme, muss ich hier unberührt lassen. In Betreff des Walleriites erwähne ich nur, dass er mit dem Glanz und der Farbe eines wahren Kieses die Weichheit und das abfärbende Vermögen des Graphites verbindet. Der Chalkopyrrhotin hält die Mitte inne zwischen Eisenglanz und Kupferkies.

Der Walleriit mit 5,14 pCt. AlO_3 dient mir zum besonderen Beweise, dass man mit Recht in den Schwefelsalzen des Eisens FeS_3 als Säure annimmt, was doch freilich nicht hindert, dass auch das einfach wirkende 4atomige Eisen des Eisenglanzes als negatives Glied eines Schwefelsalzes wirken kann.

Es wiederholt sich indessen auch beim FeS_3 die Wechselung der Sättigungscapazität, wie bei den Verbindungen



u. s. w.

In einer akademischen Dissertation (Upsala 1869): „Ueber die Sättigungscapazität der Ueberjodsäure macht K. Ihre Mittheilungen über die Darstellung und die Analyse folgender Salze der genannten Säure:

- 1) $2Na_2O, J_2O_7 + 3H_2O$;
- 2) $Nr_2O, J_2O_7 + 6H_2O$, aus dem vorigen mit Salpetersäure;
- 3) $3Na_2O, J_2O_7 + 2\frac{1}{2}H_2O$, aus 2) zur heissen Natronlösung gesetzt;
- 4) K_2O, J_2O_7 ;
- 5) $2K_2O, J_2O_7 + 9H_2O$, aus 4) mit alkoholischem Kali;
- 6) $3K_2O, J_2O_7 + 8H_2O$, wie 5) nur mit der Kalilösung mehr conc.;
- 7) Am_2O, J_2O_7 ;
- 8) $Am_2O, J_2O_7 + 6H_2O$;
- 9) $Li_2O, Am_2O, J_2O_7 + 7H_2O$;

- 10) $2\text{BaO}, \text{J}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O}$;
 11) $3\text{BaO}, \text{J}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$, aus 2) mit Al und $\text{BaO}, \text{N}_2\text{O}_5$;
 12) $2\text{CaO}, \text{J}_2\text{O}_7 + 9\text{H}_2\text{O}$.

In Bezug auf das von Fernlandh dargestellte 3 basische Silber-
 salz erhielt auch Ihre, wie vor ihm Rammelsberg, beim Kochen
 des gelben Salzes mit Wasser, so lange etwas gelöst wurde, das
 5 basische $5\text{Ag}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7$, glaubt jedoch, es könne mit kaltem Wasser
 entstehen.

Aus den Ergebnissen seiner eigenen und anderer Untersuchungen
 zieht nun der Verf. den Schluss, dass die Ueberjodsäure entweder
 1-, 2-, 3- oder 5 basische Salze giebt, und findet keinen Grund, warum
 Rammelsberg die 3 basischen
 (wie $3\text{PbO}, \text{J}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$; $2\text{MgO}, \text{AmO}, \text{J}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$; 3ZnO ;
 $\text{J}_2\text{O}_7, 7\text{H}_2\text{O}$)

zu den zufälligen Gemengen rechnet.

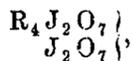
Es ist über die Sättigungscapazität der Ueberjodsäure viel ge-
 stritten. Giebt man mehrere zu, was sich kaum vermeiden lässt, kann
 man sich nicht darüber einigen, ob die eine oder die andere die nor-
 male sei.

Ich erlaube mir auch hier, obgleich ich aus eigener Erfahrung
 keine neue Belege zur Entscheidung der Frage zu bringen habe, einige
 beiläufige Bemerkungen beizufügen.

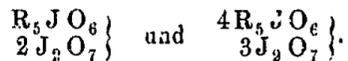
Rammelsberg stellt 3 Salzreihen als bis jetzt bekannt auf,
 nämlich:

- 1) RJO_4 , 2) $\text{R}_4\text{J}_2\text{O}_9$ und 3) R_5JO_6 .

Entweder ist nun die erste Reihe normal, dann die übrigen Salze
 basisch oder die zweite normal und dann die erste:



oder endlich ist, wie Langlois annimmt, die dritte normal, also die
 beiden anderen:



Ich glaube, die Sache lässt sich viel einfacher fassen.

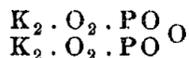
Dass die Säure, als Anhydrid genommen, Salze mit 1, 2, 3, 4, 5
 Eqv. Basis u. s. w. giebt, nehme ich zunächst mit K. Ihre einfach
 als Ergebniss der Erfahrung.

Ebenso ist mir die Säure, weil es Thatsache ist, dass sie als
 Anhydrid der Formel J_2O_7 entspricht, eine Säure des 7 atomigen Jods.

Ist aber dem so, so muss die Säure, in so fern sie nur mit einem
 Atom wirkt, entweder 1-, 3- oder 5 basische Salze geben. Besitzt
 sie aber, wie so manche andere Säuren, das Vermögen, auch mit zwei
 durch Sauerstoff zusammengehaltenen Atomen zu wirken, so muss
 sie auch auf 2 At. Jod, 4 oder 8 At. Metall binden können; d. h. mit

anderen Worten: eine Säure J_2O_7 muss, nach alter Ausdrucksweise, entweder 1-, 2-, 3-, 4- oder 5 basisch sein können. Nur die Erfahrung kann uns Auskunft geben, ob sie das eine, ebensowohl wie das andere, auch wirklich ist.

Es weiss Niemand, warum die Salpetersäure fast ausschliesslich mit dem 1atomigen Radicale NO_2 als Säure wirkt, während bei der Phosphorsäure das eine Sauerstoffatom so ausnehmend leicht, so zu sagen, dem Säureradicale entschlüpft, um entweder amphogen wirkend 1. Al des positiven Radicales oder zu gleicher Zeit 2 Phosphor- atome zu binden, oder warum man hier nur das eine Salz $K \cdot O \cdot NO_2$, dort aber, neben $K \cdot O \cdot PO_2$ auch $K_3 \cdot O_3 \cdot PO$ und



darzustellen vermag.

Es weiss ebenso wenig Jemand, warum die Ueberchlorsäure $H \cdot O \cdot ClO_3$ vollständig der Salpetersäure entspricht, die Ueberjod- säure dagegen ebenso vollständig der Phosphorsäure.

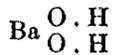
Höchstens können wir sagen, dass wie z. B. bei den oben er- wählten Verbindungen von Sb^{III} , Al^{VI} , Fe^{IV} , bei den beziehungsweise schwächeren Säuren die schwankende Sättigungscapacität Regel zu sein scheint, so wie überhaupt bei den Elementen selbst die Mehr- atomigkeit eine in jedem einzelnen Punkte schwächere electrochemische Wirksamkeit voraussetzte.

Es zeigt sich doch darin allerdings ein bemerkenswerther Unter- schied zwischen den sonst so ähnlichen Säuren P_2O_5 und J_2O_7 , dass bei der Ueberjodsäure die Beweglichkeit der Sauerstoffatome. (ausser des einen, das jedenfalls die Rolle des Säurebildens vertreten muss) noch bei weitem grösser ist, als bei der Phosphorsäure. Während diese erst nahe an Glühhitze das basische Wasser der Salze ent- weichen lässt, um mit veränderter Sättigungscapacität zu wirken, so verlieren die Salze von J_2O_7 überhaupt bei weitem leichter ihren ganzen Wassergehalt.

Es ist doch dieser Unterschied ein ganz und gar relativer. Es wirkt überall im ganzen Bereiche der Chemie hier jene Temperatur zersetzend, dort eine andere. Die Beständigkeit entscheidet nicht über die Art der Lagerung, nur über die Festigkeit, womit sich die Atome binden.

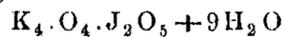
Das Chlornatrium entlässt sein Wasser, wenn es über 10^0 er- hitzt wird, das Chlorcalcium hält bis zu 200^0 2 At. Wasser fest, und doch kann in beiden Fällen nur von Krystallwasser die Rede sein. Das Baryhydrat erträgt starke Glühhitze ohne Wasser zu verlieren, das Hydrat der Magnesia brennt sich leicht wasserfrei, das Hydrat des Kupferoxydes braucht kaum erhitzt zu werden, um sein ganzes Wasser

zu entlassen. Und doch bedenkt sich Niemand, die Art der Bindung überall in gleicher Weise aufzufassen. Man schreibt nicht hier:

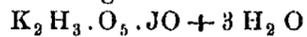


dort $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$.

Dass z. B. das Salz $2\text{K}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7 + 9\text{H}_2\text{O}$ schon unter 100° alles Wasser verliert, kann also nicht unbedingt zu der Formel



nöthigen. Es könnte ebenso gern

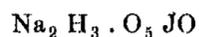


oder auch, und zwar noch näher dem Phosphorsalze entsprechend,



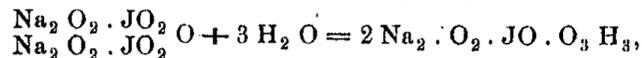
geschrieben werden.

Das Natronsalz $2\text{Na}_2\text{O}, \text{J}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ verliert sein Wasser erst bei 200° . Es wären also hier noch stärkere Gründe die Formel

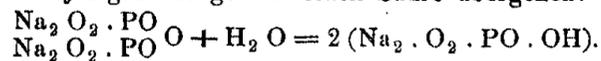


anzunehmen.

Weder R. noch J. konnte das wasserfreie Salz von Magnus und Ammermüller: $\text{R}_4 \cdot \text{O}_4 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$ aus Lösung erhalten. Jedenfalls entstehen doch Salze der kombinierten 3-basischen Säure, wenn aus den Salzen mit 2 Eqv. Basis (seien sie 5- oder 3-atomig) das Wasser ausgetrieben wird. Wahrscheinlich gehen sie sogleich bei Behandlung mit Wasser in die Salze der einfach wirkenden über:



gleichwie die Alkalisalze der Phosphorsäure erst beim Kochen der Lösung in diejenigen der gewöhnlichen Säure übergehen:

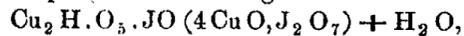


Das Kalisalz 5) von J. verliert alles Wasser schon bei 100° . Die Formel $\text{K}_3\text{O}_3\text{JO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ wäre demnach allerdings wahrscheinlicher als: $\text{K}_3\text{H}_2 \cdot \text{O}_5\text{JO} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Das entsprechende Natronsalz 3) entlässt sein Wasser erst bei 180° . Die Formel wäre also am ehesten: $\text{Na}_3\text{H}_2 \cdot \text{O}_5\text{JO}$.

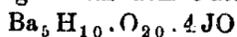
In beiden Fällen führt aber die Abscheidung des Wassers keine Zersetzung in Jodsäure hervor. Die Existenz der wasserfreien Salze der dreibasischen Säure $\text{R}_3 \cdot \text{O}_3 \cdot \text{JO}_2$ ist über jeden Zweifel gehoben. Wären es additiv basische Salze, würde sich $\text{K} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ und $\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ bilden und nicht der ganze Wassergehalt verloren gehen.

Wenn das Kupfersalz von Langlois



was sehr wahrscheinlich ist, ohne Zersetzung sein Wasser abgibt, so würde auch von einer Säure $\text{R}_3 \cdot \text{O}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_3$ die Rede sein.

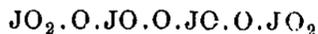
Wäre dasselbe auch mit dem Barytsalze $5 \text{BaO}, 2 \text{J}_2 \text{O}_7 + 5 \text{H}_2 \text{O}$ der Fall, so liesse sich sagen: aus dem 5 atomigen Salze



entsteht das 10 atomige $\text{Ba}_5 \cdot \text{O}_{10} \cdot \text{J}_4 \text{O}_9$.

Die vielen Silbersalze der verschiedenen Verfasser, wodurch sich die eine wie die andere dieser Formeln bestätigen liesse, brauchen wir nicht in Rücksicht zu nehmen.

Die Erfahrung berechtigt also vollkommen die theoretischen Voraussetzungen; die verschiedenen im Voraus als möglich anzunehmenden einfachen oder combinirten Sauerstoffkomplexe treten auch wirklich unter verschiedenen äusseren Bedingungen als Radicale auf, d. h. neben den 1, 3 und 5 atomigen $\text{JO}_3, \text{JO}_2, \text{JO}$ auch das 4 atomige $\text{JO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{JO}_2$, das 8 atomige $\text{JO} \cdot \text{O} \cdot \text{JO}$, das 10 atomige



u. s. w.

Die Zersetzung durch Hitze führt die complicirteren Verbindungsformen herbei. Uebrigens lässt sich nicht verkennen, dass die Wechselung der Sättigungscapacität vor allem auf der electrochemischen Natur des positiren Radicals beruht.

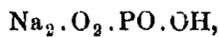
Je stärker das basische Glied einer salzartigen Verbindung positiv wirkt, desto mehr muss sich, wo möglich, die negative Kraft des sauren Gliedes verstärken.

Bei den mehratomigen Säuren lässt sich aber dies überhaupt in dreierlei Weise bewirken.

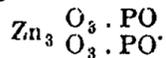
Entweder a) ändert sich das Radical nicht, nur macht sich die Basicität nicht vollständig geltend, indem ein Theil des hydratischen Wasserstoffs noch unvertreten bleibt, d. h. OH könnte zum Radicale gezählt werden. Oder b) ändert sich mit der Basicität des Radicals auch seine Atomigkeit, d. h. der Sauerstoffgehalt des Radicals vermehrt sich. Oder endlich c) polymerisirt sich die Säure.

Es ist nun das Verhältniss bei verschiedenen Körpern sehr verschieden. Was von Anfang an als Radical wirkt, ist, als solches, so zu sagen, ein mehr oder minder entschieden gegebenes.

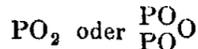
So wirkt z. B. bei der Phosphorsäure das Komplex PO sehr entschieden als Radical. Das normale Natronsalz ist



das normale Zinksalz dagegen



Die Veränderung des Radicales zu



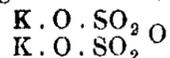
tritt nur bei der zersetzenden Einwirkung starker Hitze ein. Ein-

mal gebildet sind doch auch die Verbindungen dieser Radicale ganz haltbar.

Bei der Arsensäure scheint das 3atomige Radical noch unerlässlicher gegeben zu sein. Es giebt nur die erste Möglichkeit, die Basicität wechseln zu lassen.

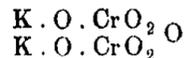
Die phosphorige Säure bietet den seltenen Fall einer Säure ohne Sauerstoff im Radicale. Aber zum Ersatz des saermachenden Sauerstoffs muss ein At. OH unbedingt zum Radicale gehören. Die 3atomige Säure wirkt ohne Ausnahme zweibasisch: $R_2 \cdot O_2 \cdot P \cdot OH$.

Bei der Schwefelsäure ist dagegen das sauerstoffreichste Radical ein ganz unerlässlich gegebenes: $K_2 \cdot O_2 \cdot SO_2$, $K \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$ und das durch künstliche Zersetzung entstehende, in Lösung nicht haltbare



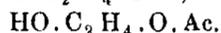
sind die einzig möglichen Variationen.

Bei Chromsäure, wo auch nie CrO als Radical wirkt, scheinen die s. g. sauren Salze gänzlich zu fehlen. Die Verbindung



gehört dagegen zur Regel, wie überhaupt die leichte Polymerisirung die Mehrzahl der Metallsäuren kennzeichnet.

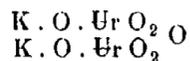
Beim Aethylen, um auch Körper dieser Art anzuführen, ist das normale Natriumsalz $Na \cdot O \cdot C_2 H_4 \cdot O \cdot H$, das normale Acetat



Bei keinem anderen Körper ist die Fähigkeit des Polymerisirens so entschieden ausgesprochen.

Das Aluminiumoxyd, das gleichwie das Aethylenoxyd vorzugsweise positiv wirkt, und zwar dann immer mit dem Elemente selbst als Radical, tritt als Säure nur mit Wasserstoff 6basisch auf: $H_6 \cdot O_6 \cdot Al$. Mit entschieden positiven Metallen muss sich das Radical durch Sauerstoff verstärken, wie in $R_2 \cdot O_2 \cdot AlO_2$, oder seltener, wie im Valleriite $R_4 \cdot O_4 \cdot AlO$. Ersetzt sich der Sauerstoff durch das besonders kräftig negative Fluor, so kann sich die Sättigungscapazität erhöhen. Es wird hier wie es scheint nur die zweite Art der Wechselung in Anwendung gebracht.

Beim Uranoxyde UrO_3 , das normal mit sauerstoffhaltigem und dennoch positivem Radicale wirkt, kann sich wiederum nur der dritte Fall geltend machen. Das Urannitrat ist $UrO_2 \cdot O \cdot NO_2$, das Kaliuranat



Bei der Ueberjodsäure endlich gehen die drei Veränderungsweisen so zu sagen in und durch einander. Je nach den verschiedenen chemischen und physikalischen Impulsen, der Art und der Menge der

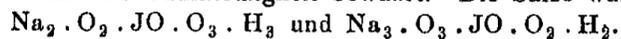
Basis, auf trockenem oder auf nassem Wege, bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur entstehen Salze verschiedenen Baues.

Im Hydrate, wo wir von vornherein die höchste Sättigungscapazität zu erwarten haben, ist die Säure unbedingt 5 basisch. Die Formel $H_5 \cdot O_5 \cdot JO$ ist hinreichend bewiesen. Es wäre nicht von Nöthen, den Diaspor zu kennen, um die Erfahrung, dass AlO_3 normal zweibasisch wirkt, verständlich zu machen. Es ist gar nicht nöthig das Hydrat $H \cdot O \cdot JO_3$ zu entdecken, um die Erfahrung, dass $J_2 O_5$ auch einbasisch wirken kann, zu bestätigen. H ist nur quantitativ, nicht qualitativ mit Kalium zu vergleichen. Nicht die vertretbare Wasserstoffmenge entscheidet über die Wirkungsart der Säuren, sondern nur die quantitative und qualitative Natur des Säureradicales *).

$K \cdot O \cdot H + H_5 \cdot O_5 \cdot JO$ giebt $3 H_2 O + K \cdot O \cdot JO_3$. Das einbasische Kalisalz ist unter gewöhnlichen Umständen das einzig normale. Das Radical muss sich nach b) verändern.

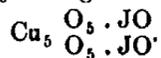
Beim Ueberschusse von Kali können noch 2 und bis zu 3 At. K angebunden werden. Man könnte glauben, die Veränderung wäre hier derselben Art. Das Radical wäre das unter den gegebenen Umständen möglichst sauerstoffreiche, d. h. die Säure wäre mit Kalium in wässriger Lösung höchstens 3 atomig: $K_2 H \cdot O_3 \cdot JO_2$, $K_3 \cdot O_3 \cdot JO_2$.

Von Natrium werden normal 2 At. und höchstens auch hier 3 At. aufgenommen. Es fehlt nicht an Gründen zu der Annahme, dass sich in diesem Falle die Fünfatomigkeit bewährt. Die Salze wären:



Doch lässt sich bei den noch wasserhaltigen Salzen über die Art der Lagerung gar nichts Bestimmtes aussagen. Man kann sie nach Belieben 3- oder 5-atomig oder, weil sie mehr oder minder leicht und jedenfalls ohne Zersetzung das Wasser verlieren, wasserfrei gedacht, nach Fall c) zusammengesetzt denken.

$Cu \cdot O_2 \cdot H_2$ mit $H_5 \cdot O_5 \cdot JO$ giebt das entsprechende Kupfersalz

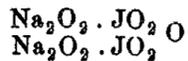


Das normale Natronsalz mit Na_2 giebt zu einer Quecksilberlösung gesetzt das normale Quecksilbersalz mit Hg_5 ; wie das normale Phosphorsäure-Salz mit Na_2 das normale Quecksilbersalz mit Hg_3 ; das Silbersalz $Ag_5 \cdot O_5 \cdot JO$ ist das einzige, das der zersetzenden Einwirkung des Wassers widersteht.

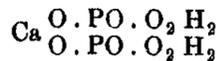
Nur bei Glühhitze entstehen die vollständig gesättigten Salze der starken Basen: $K_5 \cdot O_5 \cdot JO$, $Na_5 \cdot O_5 \cdot JO$. Dass nur diese sich

*) Ueberhaupt sehe ich keinen Gewinn durch die neue Ausdrucksweise: n-hydrisch statt n-atomig, allerdings ist nichts leichter, als Hydroverbindungen zu construiren, wo sie thatsächlich fehlen, aber es liegt auch der andere Ausweg sehr nahe, von der Atomigkeit ganz wegzusehen, weil es keine Hydrotypen giebt. Dass übrigens die wasserfreien Oxyde, mögen sie basisch oder sauer sein, schwächer wirken als die Hydrate, ist keine neue Erfahrung.

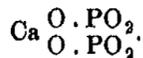
einigermassen feuerfest zeigen, ist mir keineswegs fremd, und demnach auch, meiner Ansicht nach, gar kein Bedürfniss, statt $\text{Na}_5\text{O}_5\text{JO}$, $2\text{NaJ} + \text{Na}_2\text{O}_3$ zu schreiben. Es versteht sich leicht, dass die durch Vermittlung des Sauerstoffs an einander gebundenen Jodatome in



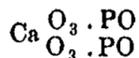
beim Erhitzen zerreißen. Die ungeweine Kraft der starken Basen, die an sich wenig beständigen Säuren vor Zersetzung durch Hitze zu bewahren, und zwar desto mehr, je vollständiger die Sättigung, ist hinreichend bekannt. K.O.CO.OH zersetzt sich in Wasser, Kohlensäure und das gesättigte Salz $\text{K}_2\text{O}_2\text{CO}$, das feuerfest ist. Das saure Kalksalz



giebt das wenigstens bei gewöhnlicher Glühhitze beständige einbasische Salz



Aber nur das Salz



(das Analogon von $\text{Na}_5\text{O}_5\text{JO}$) widersteht sogar der mächtig zersetzenden Einwirkung des glühenden Kohlenstoffs.

In Folge hiervon liesse es sich allerdings sagen: der Erfahrung nach ist die Fünfbasicität bei der Ueberjodsäure das normale. Aber andererseits sind sämmtliche ihre Verbindungsformen in gleicher Weise als normal zu bezeichnen, wenn wir keinen Anstand nehmen, dem Jod selbst die Siebenatomigkeit, als ihrerseits einfaches Ergebniss der Erfahrung anzurechnen.

Bleiben wir bei den Wasserstofftypen als allein mustergültig stehen, so müssen wir auch fortwährend bei den rein empirischen Formeln stehen bleiben. Nur RJO_4 ist normal. Die ganze Zahl der übrigen Salze nichts als in der eigenthümlichsten Weise moleculare Verbindungsformen.

Es möge mir entschuldigt werden, dass ich mich habe verleiten lassen, die Ergebnisse anderer Untersuchungen, worüber ich einfach zu berichten hatte, als Belege für einige früher von mir ausgesprochene Sätze in Bezug auf den nahen Zusammenhang zwischen den qualitativen und quantitativen Eigenschaften der Elementaratome zu benutzen.

97. C. Friedel, aus Paris den 30. März.

In der Sitzung der Academie am 14. März hat Hr. Sainte Claire Deville eine zweite Notiz über den Entstehungszustand ver-

öffentlich. Die Versuche des Verfassers beziehen sich dieses Mal auf die Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure, die mit Salpetersäure vermischt sind, auf Zink. Aus den dabei gebildeten Mengen von gelöstem Zink, Wasserstoff, Stickstoff, Oxyden des Stickstoffs und Ammoniaks glaubt er sich zu dem Schlusse berechtigt, dass beide Säuren auf das Zink wirken, als wäre jede allein, und dass alles auf einfache mechanische Wirkungen zurückzuführen sei, die mit den Polarerscheinungen der Electroden verglichen werden könnten.

Chemische Gesellschaft. Sitzung am 18. März.

Hr. Debray hat den Einfluss des Quecksilbers bei den Silberproben studirt und dabei die Beobachtung gemacht, dass Chlorsilber in salpetersaurem Quecksilber sehr löslich ist und durch Abkühlung der heiss gesättigten Lösung daraus in kleinen Krystallen erhalten werden kann. Jodsilber löst sich ebenfalls. Salpetersaures Silber löst Chlorsilber ebenso gut und giebt eine krystallisirte Verbindung: $\text{Ag}_2\text{Cl}_2 + \text{NO}_3\text{Ag}$. Die aus salpetersaurem Quecksilber abgeschiedenen Krystalle von Chlorsilber schliessen Spuren von Quecksilber ein und schwärzen sich nicht am Licht, was unzweifelhaft diesem Umstande zuzuschreiben ist.

Hr. Grimaux hat die Derivate von Dichlorxylol studirt, das er durch Einleiten von Chlor in siedendes Xylol dargestellt hat. Wenn man diesen Körper auf 150° erhitzt, erhält man — aber stets in kleinen Quantitäten — ein Diacetat. Hr. Grimaux ist der Ansicht, dass sich das Chlorderivat vom Methyltoluol ableitet; in der That giebt auch das Diacetat bei der Oxydation Terephtalsäure, wie es das Methyltoluol thut. Als er das Diacetat mit PCl_5 und das entstandene Product mit Methylalkohol erhitzte, hat er eine Methylverbindung erhalten, die mit der von Warren de la Rue und Müller dargestellten identisch ist. Als er synthetisch Methyltoluol darstellte und dies bromirte, stellte er fest, dass das so erhaltene Bromid mit demjenigen identisch ist, das die in Rede stehenden Derivate gebildet hat. Aus diesen Thatsachen schliesst Hr. Grimaux, dass das Dichlorid, das er studirt hat, die beiden Chloratome in den beiden Methylketten enthält und ein Glycol bildet.

Hr. Troost veröffentlicht im Namen von Hrn. Ditte eine Arbeit über Jodsäure und hauptsächlich über deren oxydirende Wirkung im wasserfreien oder wasserhaltigen Zustande. Wasserfrei wirkt Jodsäure unter gewöhnlichem Druck selbst bei 300° nicht auf Wasserstoff ein. In zugeschmolzenen Röhren findet bei 250° Einwirkung statt. Bei Anwendung von Platinmohr vollzieht sie sich bei gewöhnlicher Temperatur. Mit Kohlenoxyd zeigt sich in der Kälte

keine Einwirkung; sie beginnt, wenn man ein wenig erwärmt und geht von selbst fort, wenn der Gasstrom ziemlich schnell ist. Schweflige Säure giebt nach Hrn. Ditte die von Hrn. Kämmerer beschriebenen Verbindungen nicht. Die Zusammensetzung des Products ändert sich mit der Dauer des Versuchs und schliesslich bleibt Jod und Schwefelsäure im Rückstand.

Millon hatte nachzuweisen geglaubt, dass das Jodsäure-Hydrat bei 130° zwei Drittel seines Wassergehalts verliert, dann nichts weiter bis 170° . Hr. Ditte hat gefunden, dass das Hydrat bei 130° seinen ganzen Wassergehalt verliert, vorausgesetzt, dass die Dauer des Versuchs ausreichend ist. Die Dissociationstensionen sind übrigens unabhängig von der Menge der wasserfreien Säure, was dem Gedanken an die Existenz eines bestimmten Hydrats ausser JO_3H widerspricht.

Die verschiedenen Metalloide werden von Jodsäure in Lösung heftig angegriffen: eine concentrirte Lösung verwandelt Phosphor mit Heftigkeit in Phosphorsäure, unter Abgabe von Jod; eine verdünnte Lösung giebt Phosphorsäure und Jodwasserstoffsäure. Auch rother Phosphor wird in der Kälte angegriffen. Ebenso Arsen. Kohle wurde selbst beim Kochen nicht angegriffen, aber wohl in einer zugeschmolzenen Röhre bei 160° . Es wurde in Chlor calcinirte Holzkohle gebraucht. Es bildet sich Kohlensäure. Die Gasretorten-Kohle, Koks, Steinkohle geben bei 180° Kohlensäure; Anthracit bei 210° ; reiner Graphit wurde erst bei 240° und langsam angegriffen; es bildet sich nur Kohlensäure. Diamant widersteht bei 260° . Amorphes Bor wurde bei 40° gelöst, krystallisirtes Bor bei ungefähr 200° , Silicium bei 250° , Schwefel und Selen bei 150° ; Kohlenwasserstoffe, wie Aethylen und Benzol, wurden in der Kälte nicht angegriffen, bei 220° gaben sie Kohlensäure. Mit Acetylen erhält man bisweilen Essigsäure.

Hr. Gautier hat eine Angabe von Butlerow bewähren wollen, nach welcher Serullas, beim Behandeln von Jodoform mit PCl_3 , Jodmethylen erhalten hat. Er hat dabei in grosser Menge die Bildung eines bei 61° siedenden Körpers (Chloroform) beobachtet und eine kleine Menge eines anderen, bei 127° siedenden; der letztere ist vielleicht ein Chlorjodkohlenstoff.

Hr. Bourgoïn hat verdünnte Salpetersäure der Electrolyse unterworfen und dabei am positiven Pol während der ganzen Dauer des Versuchs Sauerstoff erhalten, am negativen anfangs reinen Wasserstoff, dann dies Gas gemengt mit Stickstoffprotoxyd, reines Stickstoffprotoxyd, dann von neuem Wasserstoff gemengt mit Protoxyd, und endlich reinen Wasserstoff. Die Flüssigkeit am negativen Pol enthält salpetrige Säure gelöst und einen Körper, der übermangansaures Kalium reducirt (Hydroxylamin?).

Sitzung der Academie am 21. März.

Hr. Sainte Claire Deville und Desnoyer legen eine Abhandlung über die Zusammensetzung und Anwendung des „Gaize“ einer kieselsäurehaltigen Felsart vor, welche sich unter der Kreide in den Ardennen findet. Dieser Fels schliesst eine beträchtliche Menge gelatinöser Kieselsäure ein, mit ein wenig Thon und Sand gemischt; er ist sehr porös und kann vortheilhaft zur Verfertigung von Tiegeln, und Mauersteinen verwendet werden, die zum Bau von Oefen dienen.

Hr. Sidot hat dampfförmigen Schwefelkohlenstoff über Holzkohle geleitet und Stäbchen einer Kohle erhalten, die Wärme und Electricität gut leitet; man wird sie zum electricischen Licht benutzen können und vielleicht zur Darstellung voltaischer Säulen. Holzgeist, Kohlenwasserstoff u. s. w. geben analoge Resultate.

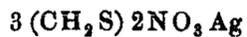
Hr. Valenciennes zeigt Proben von metallischem Kobalt und Mangan vor und eine Reihe von Legirungen dieser Metalle mit Kupfer. Einige dieser Mangan-Legirungen (es sind darin von 20 pCt. ab enthalten) sind schön und scheinen anwendbar zu sein.

Hr. Rosenstiehl macht eine Mittheilung, welche einen Vergleich zwischen Auflösung und Verdampfung enthält und daraus Betrachtungen herleitet, welche die Endosmose erklären sollen.

Die HH. Champion, Sellet und Ditte machen Mittheilungen, über die schon berichtet ist.

Hr. Aimé-Girard kommt auf die Verbindung zurück, welche er durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Schwefelkohlenstoff erhalten hat: er studirte die Verbindungen dieses Körpers mit einigen Metallsalzen. Er theilt diesen Verbindungen Formeln zu, welche mit den von Hrn. Hofmann gefundenen nicht ganz im Einklang stehen. Die Quecksilberverbindung hat die Zusammensetzung: $3(\text{CH}_2\text{S})\text{HgCl}_2$, die Silberverbindung: $3(\text{CH}_2\text{S})\text{NO}_3\text{Ag}$; letztere scheidet sich in grossen, rhombischen Tafeln ab.

Die bei einem grossen Ueberschuss von salpetersaurem Silber erhaltene Verbindung hat nach Girard die Formel:



und nicht $\text{CH}_2\text{S}, \text{NO}_3\text{Ag}$, wie Hr. Hofmann meint. Die Verbindung enthält übrigens $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Platinbichlorür giebt glänzende, goldgelbe Nadeln, deren Bildung von einer theilweisen Reduction begleitet ist, die regelmässig bei einem Drittel des Chlorürs stattfindet.

Hr. Girard hat für die Nadeln eine constante Zusammensetzung gefunden, die er durch die complicirte Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{S}_{18}, \text{Pt}_3\text{Cl}_{10}$ ausdrückt.

Er hat seine geschwefelte Verbindung durch Erhitzen mit einem Gemenge von borsäurem oder schwefelsäurem Silber und ungelöschtem Kalk auf 170° in Dioxymethylen verwandelt.

Hr. Roulin legt eine Abhandlung vor, betreffend die chemischen Lebensbedingungen in den niedern Organismen. Als er sich von den zur Erzeugung von *aspergillus niger* günstigen Bedingungen Rechenschaft abzulegen suchte, hat er gefunden, dass die Sporen dieses Schimmelpilzes in ein bestimmtes künstliches Medium gebracht, eine constante und reichlichere Ernte geben als in natürlichen Medien. Das Medium wurde aus folgenden Verbindungen in passenden Verhältnissen gebildet: Zucker, Sauerstoff, Wasser, Weinsäure, Ammoniak, Magnesia, Schwefelsäure, Zinkoxyd, Eisenoxyd, Kieselerde. Die Auslassung eines beliebigen dieser Stoffe vermindert das Gewicht der Ausbeute.

Hr. Roulin antwortet darauf auf die Angriffe, welche Hr. Liebig in einer neuen Abhandlung auf die Theorien von Hrn. Pasteur macht. Er erinnert u. A. daran, dass Hr. Pasteur nicht bloss vollständig die Vervielfältigung der Hefe, sondern auch die Bildung von Alkohol in seinen Versuchen über die Gährung in künstlichen Medien erwiesen hat.

Hr. Rommier hat das zwischen 130 und 220° flüchtige Steinkohlentheeröl mit Schwefelsäure behandelt und gefunden, dass sich ausser dem Naphthalin andere Kohlenwasserstoffe lösen. Die angewendete Säure war das Monohydrat, nicht die rauchende Säure, welche alle Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe löst. Nach Sättigung der schwefelsauren Lösung durch Natron und nach der Destillation erhielt er ein zwischen 130° und 200° übergehendes Product, das nach dem Fractioniren verschiedene Partien gab, von denen die eine von 139 — 140° siedend, die Zusammensetzung des Xylols, eine andere, von 165 — 167° siedend, die des Cumols hatte. Die Siedepunkte stimmen mit denen dieser Kohlenwasserstoffe überein, aber die Derivate sind nicht dieselben. Beim Nitriren des aus der schwefelsauren Verbindung wiedergewonnenen Xylols wurde ein Dinitroxylol erhalten, das sich durch Krystallform und Schmelzpunkt (61°) von dem aus dem ursprünglichen Xylol (92°) erhaltenen unterscheidet. Die beiden Nitrocumole schmelzen bei derselben Temperatur (86°); aber ihre Krystallform ist verschieden. Auch ist die Leichtigkeit, mit der sie sich bilden, sehr verschieden.

Nach Descloizeaux hat man folgende Formen:

Binitroxylol des unlöslichen Xylols; klinorhombische Prismen von $98^{\circ} 40'$; Winkel der Basis auf den Prismenflächen $120^{\circ} 30'$.

Das Binitroxylol des löslichen Xylols enthält zwei Verbindungen, von denen die eine klinorhombisch, die andere triklinoëdrisch ist. Der Pris-

men-Winkel des ersteren beträgt $85^{\circ} 30'$ und die Neigung der Basis zu der Fläche, welche die vordere Kante des Prismas berührt, $19^{\circ} 20'$. Die drei Winkel des Parallelepipedons des anderen betragen 109° , $96^{\circ} 42'$ und 95° .

98. R. Gerstl, aus London am 2. April.

In der vorletzten Sitzung (24. März) der Royal Society wurde eine durch Dr. Frankland präsentierte Notiz „Ueber die Bestimmung des Ammoniaks in der Atmosphäre“ von H. F. Brown verlesen. Der Verfasser lässt eine bestimmte Menge von Luft, etwa 10 Litres, durch einen sehr einfachen Apparat, welcher mit angesäuertem Wasser gefüllt ist, streichen, und bestimmt dann in der Flüssigkeit das Ammoniak mittelst der Nessler'schen Probe. Der Apparat besteht aus zwei Glasröhren, je 1 Meter lang und von 12 Millim. Durchmesser im Lichten, welche mittelst einer kurzen, engen Röhre unter einem gegen den Horizont etwas geneigten Winkel miteinander verbunden sind. Die Luft darf vor dem Eintritte in die Flüssigkeit durch keinerlei Filter passiren, weil alle porösen Substanzen mehr oder weniger Ammoniak absorbiren. Der Verfasser fand auf diese Weise, dass in einer städtischen Atmosphäre mehr Ammoniak vorhanden sei als in einer ländlichen; ferner, dass unmittelbar nach starkem Regenfälle die Menge des Ammoniaks geringer als vorher ist, und sodann, dass ein Wechsel in der Richtung des Windes ohne allen Einfluss ist auf die Quantität des Ammoniaks.

In der jüngsten Sitzung (31. März) kamen zwei chemische Aufsätze vor. Der erste war von Roscoe und Thorpe „Ueber das Verhältniss zwischen dem Staude der Sonne am Horizonte und der chemischen Intensität des totalen Tageslichtes bei wolkenlosem Himmel.“ Die Versuche wurden vor etwa zwei Jahren auf einer flachen Anhöhe in der Nähe Lissabons ausgeführt. Die Methode bestand in der genauen Schätzung der Färbung, welche ein Normal-Sensitiv-Papier in einer gegebenen Zeit unter der Einwirkung des Tageslichtes annimmt, und zwar die chemische Wirkung des totalen Tageslichtes, und dann die des bloss diffundirten; im letztern Falle wurde, um die direkten Sonnenstrahlen abzuhalten, der Schatten einer geschwärzten Metallkugel auf das Papier fallen gelassen. Der Stand der Sonne wurde durch Sextant und künstlichen Horizont bestimmt. Das Hauptergebniss der zahlreichen Beobachtungen ist die endgültige Bestätigung der schon bei frühern Experimenten gemachten Wahrnehmung, dass die mittlere chemische Intensität des totalen Tageslichtes constant ist für von Mittag gleich weit entfernte Stunden.

Natürlich gilt dies nur für je einen und denselben Ort und für gleiche Perioden des Jahres.

Die zweite chemische Mittheilung war von W. Wonfor „Ueber die Säuren des Crab-Oeles *). Dieses Oel wird aus den Nüssen des *Hylocarpus carapa*, eines in den Wäldern von Britisch Guiana vorkommenden Baumes, erhalten. Die Indianer gewinnen es durch Zerquetschen der gekochten Kerne und darauf folgendem Ausschmelzen durch Sonnenhitze. Ein so gewonnenes Specimen wurde vom Verfasser in Untersuchung genommen. Es ist eine halbflüssige butterartige Masse, riecht sehr penetrant und schmilzt bei 55°. Um die Säuren daraus abzuscheiden, wurde es mit kaustischem Kali verseift, die Seife mit Salzsäure zersetzt, — die erhaltenen Säuren nochmals verseift, und die zweite Seife mit Weinsteinsäure zersetzt. Das auf diese Weise gewonnene Gemisch von Säuren schmolz bei 40°. Die gemischten Säuren wiederholt in Alkohol gelöst und herauskrystallisirt, lieferten eine Säure deren Schmelzpunkt 57° war. Die Analyse dieser weissen schimmernden krystallinischen Masse ergab

Kohlenstoff	74.856
Wasserstoff	12.570
Sauerstoff	12.574
	100.000

Diese Zahlen stimmen sehr nahe überein mit der Formel der Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$. Das Silbersalz dieser Säure war auch identisch mit dem der Palmitinsäure, und ein Gleiches erwies sich vom Aether derselben. Die in Rede stehende Substanz ist daher wohl als Palmitinsäure zu betrachten, wengleich der Schmelzpunkt bloss 57° ist; die Differenz in dieser Beziehung dürfte einer Spur von einer beigemengten andern Säure zuzuschreiben sein. Versuche, die Natur der andern in dem Gemisch, dessen Schmelzpunkt 40° ist, enthaltenen Säuren kennen zu lernen, scheiterten an dem Mangel von hinreichendem Material.

Die Chemische Gesellschaft hatte am 30. v. M. ihre Jahresversammlung. Im Laufe der üblichen Adresse theilte der Präsident mit, dass Vereinbarungen getroffen wurden, in Gemeinschaft mit der Pariser Société Chimique einen monatlichen Bericht über alle chemischen Arbeiten, welche in Deutschland, Frankreich und England publicirt würden, erscheinen zu lassen. Dieser Bericht, in englischer und französischer Sprache abgefasst, soll das Erschöpfende der „Jahresberichte“ mit einer grössern Schleunigkeit der Veröffentlichung verbinden.

*) Ich gebe den englischen Namen, da ich für das Wort *Crab* keine hier passende Uebersetzung kenne.

In der zum Schlusse der Adresse folgenden Gedächtnisrede auf Thomas Graham besprach der Präsident in Ausdrücken hoher Verehrung und inniger Anhänglichkeit all die guten und grossen Eigenschaften des dahingeschiedenen Forschers.

Nächste Sitzung: 11. April.

Berichtigungen.

In No. 5.

Seite 228 Zeile 26 hinter Kohlensäure ist einzufügen:
„durch Kochen verjagt und der Ueberschuss der Schwefelsäure.“

Seite 249 Zeile 1 von unten lies: Medium statt Stadium.

Sitzung vom 11. April.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Der Präsident eröffnet die Sitzung mit folgender Ansprache:

Meine Herren!

Bevor wir heute unsere geschäftlichen und wissenschaftlichen Angelegenheiten berühren, müssen wir des Mannes gedenken, dessen Tod, heute vor acht Tagen, ein schwerer Verlust für uns ist. G. Magnus ist im fast vollendeten 68. Jahre einer schmerzvollen Krankheit erlegen. Wenn ich den Gefühlen Ausdruck gebe, die uns bei diesem Anlass bewegen, so geschieht dies vornämlich, um Sie daran zu erinnern, dass Magnus ein Mitbegründer der Deutschen Chemischen Gesellschaft war, dass er als Mitglied des von ihr gewählten Ausschusses zur Berathung der Statuten sehr wesentlich auf die Fassung derselben eingewirkt hat, dass seine Erfahrung und Geschäftskennntniss bei dieser Gelegenheit uns die wichtigsten Dienste geleistet hat. Von Anfang an als Vicepräsident dem Vorstande angehörend; hat er unausgesetzt, bis zu seiner letzten Krankheit, an den Geschäften des Vorstandes sich betheiligt, und alle Mitglieder desselben haben seinen Rath, der in schwierigen Fragen oft den Ausschlag gab, immer gern gehört.

Magnus vereinigte in seltener Weise die Geschäfts- und Formenkenntniss des privaten und öffentlichen Lebens mit dem tief innerlichen Wesen des wissenschaftlichen Forschers und mit allen Erfordernissen des akademischen Lehrers. In seinen physikalischen Vorlesungen war die Klarheit und Eleganz des Vortrags ebenso anziehend wie die sorgfältige und von den besten Hilfsmitteln unterstützte Ausführung des Experiments.

Meine Herren! Es ist nicht meine Absicht, Ihnen hier einen Nekrolog des Dahingeshiedenen zu geben; einem solchen, von befreundeter Hand, dürfen wir später entgegensehen. Allein ich kann es mir nicht versagen, Ihnen in kurzen Umrissen zu schildern, welche Verdienste sich Magnus um die Chemie erworben hat. Denn er war ursprünglich unserer Wissenschaft zugethan; er war Freund und Schüler Berzelius' und hatte das Glück gehabt, ein Jahr lang bei dem unsterblichen Meister der Wissenschaft zu verweilen. Nur einen Mann sehen wir heute noch unter uns, dem Gleiches zu Theil wurde, unseren hochverehrten Vicepräsidenten Gustav Rose. Die Aelteren unter uns erinnern sich mit Freude und mit Wehmuth jener Zeit, als Magnus, Heinrich und Gustav Rose, durch die Bande der Freundschaft vereinigt, den Jüngeren als die Apostel des schwedischen

Grossmeisters erschienen, in dessen Sinne und Geiste sie hier unter uns die Wissenschaft verkündigten.

Magnus' frühere Arbeiten, welche seine Doctor-Dissertation: *De Tellurio*. Berolini 1827, eröffnete, gehören ausschliesslich der Chemie an, und wenn sie auch an Zahl von anderen übertroffen werden, so befinden sich unter ihnen doch einige, die seinem Namen für immer ein ehrenvolles Gedächtniss in der Geschichte der Chemie gesichert haben.

Er hat im Jahre 1828 jene wichtige Verbindung entdeckt, welche die Elemente des Platinchlorürs und des Ammoniaks enthält, und welche, als das „grüne Magnus'sche Salz“ bezeichnet, der Ausgangspunkt für die grosse Reihe von Platinammoniumverbindungen geworden ist, die Reiset, Gross, Peyrone, Raewsky, Gerhardt und Grimm später untersucht haben, und welche für die Theorie der Ammoniumverbindungen von Bedeutung geworden sind.

Magnus fand in Gemeinschaft mit Ammermüller im Jahre 1833 die Ueberjodsäure auf. Die Genauigkeit und Präcision der Details in dieser Arbeit habe ich selbst oftmals zu bewundern Gelegenheit gehabt.

In die Jahre 1833 und 1839 fallen seine Untersuchungen über die Aethylschwefelsäure und die Produkte aus wasserfreier Schwefelsäure und Alkohol oder Aether, welche er als Carbylsulfat, Aethionsäure und Isäthionsäure bezeichnet hat. Wenngleich durch Spätere modificirt, sind diese Resultate doch für die Geschichte der Aethylverbindungen auch heute noch wichtig.

Eine der frühesten Arbeiten Magnus', aus dem Jahre 1825 datirend, lehrt die pyrophorische Natur des Eisens, Nickels und Kobalts kennen, welche diese Metalle besitzen, wenn sie, bei nicht zu hoher Temperatur, aus ihren Oxyden durch Wasserstoff reducirt werden. Er zeigte, dass sich Selen in Schwefelsäure mit grüner Farbe auflöst, und dass hierbei, wie bei Entstehung der rothen Auflösung des Tellurs, keine Oxydation erfolgt, sondern diese Elemente durch Verdünnung wieder abgeschieden werden. Er verglich dieses Verhalten mit dem des Schwefels gegen das Anhydrid der Säure, wobei bekanntlich eine blaue Färbung eintritt.

Seine Methode, Selen von Schwefel durch Erhitzen mit Mangansuperoxyd zu trennen, seine Versuche über die allotropischen Zustände des Schwefels, insbesondere des amorphen, welche einer späteren Zeit angehören, und die Versuche, welche Phillips' Angaben bestätigten, dass schweflige Säure und Sauerstoff durch Platinschwamm in der Hitze sich verbinden lassen, so wie der Beweis, dass feste Hydrüre von Selen, Tellur und Schwefel durch den galvanischen Strom nicht gebildet werden, wohl aber solche feste Wasserstoffverbindungen beim Phosphor und Arsen existiren: alle diese Beobachtungen seien nur kurz erwähnt. Ebenso deute ich die interessante Arbeit über die im Blut enthaltenen Gase hier nur an.

Magnus hat sich in früheren Perioden seiner Thätigkeit auch mit der Untersuchung von Mineralien beschäftigt. Ich will aber nur einer wichtigen Thatsache aus diesem Gebiete erwähnen, deren Entdeckung wir ihm verdanken, der nämlich, dass krystallisirte Silikate durch Schmelzung ein geringeres V. G. erlangen. Er hatte dies zuerst am Vesuvian beobachtet, später fand er es auch beim Granat, und erklärte es durch den Uebergang dieser Körper in den amorphen Zustand. Auch hat er damals mehrere Vesuviane analysirt, und zu beweisen gesucht, dass Granat und Vesuvian gleiche Zusammensetzung haben. Er kam auf diese Arbeiten aus dem Jahre 1830 und 1831 später (1855) wieder zurück, als Scheerer und ich gezeigt hatten, dass viele Vesuviane erst in starker Hitze Wasser entwickeln. Er bestätigte durch neue Versuche diese Thatsache, welche in Bezug auf die Constitution des Vesuvians noch nicht genügend verwerthet ist, und beim Granat keine Geltung hat.

Von den wichtigen Arbeiten Magnus' im Gebiete der Physik darf ich nicht reden. Nur seiner elektrolytischen Untersuchungen muss ich hier als Chemiker gedenken, weil sie einen theoretischen Punkt betreffen, an welchem der Gegensatz der neueren Chemie gegen die ältere recht einleuchtend wird. Sie wissen, meine Herren, wie die von Berzelius formulirte elektro-chemische Theorie den Dualismus einer jeden Verbindung erfordert, und wie sie in der Zersetzung der Salze durch den elektrischen Strom, in der Abscheidung von Säure und Basis an den Elektroden eine Hauptstütze für die Präexistenz derselben fand.

Daniell und Miller hatten gezeigt, dass ein Strom, welcher eine gewisse Menge Wasser zersetzt, das Aequivalent desselben von einem Salze und zugleich ein Aequivalent Wasser zersetze. Will man diese Erfahrung mit dem elektrolytischen Gesetz Faraday's in Einklang bringen, so muss man annehmen, dass die Wasserzersetzung eine sekundäre, nicht durch den Strom selbst hervorgebrachte sei, dass die Salze aus Metall und einem Radikal bestehen, welche bei ihrem Freiwerden zersetzend auf Wasser wirken. Magnus ist schliesslich gleich Buff zu der Ansicht gelangt, dass diese Annahme, welche die unnatürliche Scheidewand zwischen den Haloid- und Sauerstoffsalzen vernichtet, die beste Erklärung für die elektrolytische Aequivalenz darbiete, und, dass die Elektrolyse chemischer Verbindungen nur auf Substitution beruhe.

Ich habe Sie nur an die Verdienste Magnus' um die Chemie und unsere Gesellschaft erinnern wollen. Lassen Sie uns dem hochverdienten Manne ein ehrendes Andenken für immer bewahren, und drücken Sie Ihre Zustimmung zu dem, was ich hier zu seiner Erinnerung gesprochen, dadurch aus, dass Sie sich von Ihren Sitzen erheben.

Die Versammlung erhebt sich.

Es werden gewählt als auswärtige Mitglieder
die Herren:

Conrad Clemm, Dr. phil., Höchst, bei Frankfurt a. M.,
Georg Fischer, Dr. phil., Höchst, a. M.,
Ph. Fresenius, Dr. phil., Frankfurt a. M.,
Franz Hoster, Dr. phil., Fabrikbesitzer, Selnau-Zürich,
J. R. König, Frankfurt a. M.,
W. Krall, Apotheker, Freiburg i. Br.,
K. List, Dr. phil., Hagen,
Otto Meister, Lehrer der Chemie, Zürich,
Hector Rössler, Frankfurt a. M.,
E. Roscoe, Professor, Manchester,
T. E., Thorpe, Dr. phil., Manchester,
George Will, Chemiker, Frankfurt a. M.,
Jul. Ziegler, Frankfurt a. M.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Dr. Fr. Rüdorff, Grundriss der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten. 2. Aufl. 1870. (Geschenk der Verlagsbuchhandlung von J. Guttentag in Berlin.)

Mittheilungen.

99. L. Carius: Bildung von Chlormaleinsäure aus Benzol.

(Aus dem chemischen Institute der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 6. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Neben Trichlorphenomalsäure entsteht durch Einwirkung von Chlorigsäurehydrat auf Benzol eine amorphe chlorhaltige Säure*), welche man auf dem früher angegebenen Wege durch Krystallisation der Trichlorphenomalsäure von dieser trennt. Da diese Trennung indessen nie ganz vollständig ist, und die Substanz weder selbst krystallisirt, noch ohne Zersetzung gut charakterisirte Verbindungen liefert, so liess sich ihre Zusammensetzung, die der der Trichlorphenomalsäure nahe zu sein scheint, bisher nicht sicherstellen.

Die amorphe Säure wird sowohl durch Reduktionsmittel, als auch durch Metalloxyde sehr leicht zersetzt. Jodwasserstoff bildet neben einer amorphen chlorfreien Säure gewöhnliche Bernsteinsäure. — Besser als diese Reaktion lässt sich die Einwirkung von Bariumhydrat auf die amorphe chlorhaltige Säure verfolgen. Dieselbe beginnt schon in der Kälte und ist nach kurzem Erwärmen der mit Bariumhydrat in kleinem Ueberschuss gemischten wässrigen Lösung beendigt. Die

*) Liebig's Annalen 142, 139.

Produkte dieser Reaktion sind Kohlensäures, chlormaleinsäures und Chlor-Barium; zugleich treten allerdings noch phenakonsäures Barium und das Bariumsalz einer leicht löslichen Säure in kleinen Mengen auf, welche Nebenprodukte aber ohne Zweifel aus Beimengungen, die Phenakonsäure sicher aus Trichlorphenomalsäure, herkommen. Diese Bildung von Kohlensäure, chlormaleinsäurem und Chlor-Barium deutet nun, wie die Entstehung der amorphen chlorthaltigen Säure selbst, darauf hin, dass dieselbe ein Produkt weiterer Einwirkung, vermuthlich unter Oxydation, von chloriger oder Chlorsäure auf Trichlorphenomalsäure ist. Ich habe daher versucht sie aus letzterer zu erhalten, und hoffte auf solchem Wege und die jetzt nachgewiesenen Zersetzungsprodukte auf Zusammensetzung und Constitution derselben schliessen zu können.

Monochlormaleinsäure, $C_4H_3ClO_4$.

Man gewinnt diese Säure leicht in reichlicher Menge, indem man Barium und Chlorwasserstoff aus der Lösung entfernt, deren eine Hälfte mit Kohlensäurem Kalium neutralisirt und nach Zumischen der zweiten Hälfte die Lösung des sauren Kaliumsalzes zur Krystallisation verdampft; zur völligen Reinigung muss aber die freie Säure wiederholt umkrystallisirt werden, um so die Phenakonsäure zu entfernen.

Monochlormaleinsäure ist bekanntlich schon früher von Perkin und Duppa*) durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Weinsäure und Zersetzung des entstandenen Chlorides mit Wasser erhalten. Diese Säure scheint mit der von mir erhaltenen identisch zu sein; obgleich ich dies nach den nicht hinreichend ausführlichen Angaben darüber nicht sicher entscheiden kann.

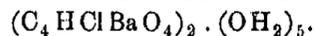
Die Chlormaleinsäure krystallisirt in weissen, aus kleinen Nadeln bestehenden Massen; sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, sie schmilzt bei $171-172^\circ$ und erstarrt beim Erkalten krystallinisch unter beträchtlicher Ausdehnung. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure ergab sehr gut der Formel $C_4H_3ClO_4$ entsprechende Resultate.

Die Chlormaleinsäure zerfällt bei längerem Schmelzen, besonders bei 180° , fast ohne Zersetzung in Anhydrid und Wasser; das Anhydrid ist eine fast farblose ölige Flüssigkeit, die mit Wasser allmählig wieder krystallisirte Chlormaleinsäure, identisch mit der ursprünglichen, bildet. — Jodwasserstoff reducirt die Chlormaleinsäure bei 120° rasch und einfach zu gewöhnlicher Bernsteinsäure. — Chlormaleinsäure ist zweibasisch; ihre neutralen Salze mit Alkalimetallen sind leicht löslich. Das saure Kaliumsalz krystallisirt in harten Krystallen,



*) Liebig's Annalen 115, 105.

welche ihr Krystallwasser bei 110° verlieren, und von denen 100 Th. Wasser bei 6° 16.13 Th. lösen. Das Bariumsalz krystallisirt in kreideähnlichen Rinden aus kleinen Blättchen bestehend:



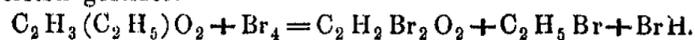
Diese löslichen Salze fällen Eisenchlorid sofort weissgelb flockig, essigsaures Blei weiss amorph = $C_4HClPbO_4$, und salpetersaures Silber weiss mikroskopisch-krystallinisch = $C_4HClAg_2O_4$.

100. L. Carius: Darstellung der Dibromessigsäure.

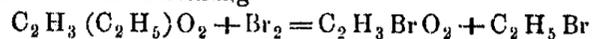
(Aus dem chemischen Institute der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 6. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die mannigfachen Verwendungen, welche die Dibromessigsäure bei chemischen Untersuchungen finden kann, veranlassen mich, eine Darstellungsmethode derselben bekannt zu machen. Die Methode beruht auf der Anwendung von essigsaurem Aethyl anstatt Essigsäure; die Einwirkung des Broms auf ersteres findet weit leichter statt, und ohne alle Zersetzung wird Dibromessigsäure, Bromäthyl und Bromwasserstoff gebildet:



Ein besonderer Vorzug der Methode ist endlich, dass die Gefahr eines Zerspringens der Röhren weit geringer ist, da Bromwasserstoff das einzige Gas ist und dieses stets reichlich eine absorbirende Flüssigkeit vorfindet. Durch Versuche von Crafts*) ist schon bekannt, dass essigsaures Aethyl und Brom sich unter Wärmeentwicklung, aber zunächst ohne nachweisbare Einwirkung mischen, und dass bei 150° wesentlich nach der Gleichung



Umsetzung stattfindet, wobei aber zugleich Essigsäure, Dibromessigsäure und Bromwasserstoff mit auftreten.

Zur Darstellung von Dibromessigsäure werden essigsaures Aethyl und Brom im Verhältniss $C_4H_8O_2 : Br_4$ **) unter Abkühlung gemischt, und in gut hergerichteten zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 130° erhitzt, wo in wenigen Stunden die Reaction beendigt ist, erkennbar daran, dass der Dampfraum der Röhren nicht mehr gefärbt erscheint. Die Röhren müssen vor dem Oeffnen in Eiswasser abgekühlt werden, damit die Bromwasserstoffsäure nicht zu stürmisch entweicht. Der Rückstand ist eine hellbräunliche Flüssigkeit; erhitzt man dieselbe im Destillationsgefässe, so destillirt bei etwa 50° eine Flüssigkeit, die nach dem Waschen und Trocknen bei 40—41°

*) Compt. rend. 56, 707.

**) Ein geringer Ueberschuss von Brom ist zweckmässig; derselbe liefert dann gebromtes Bromäthyl und schützt vor der Einmischung von Monobromessigsäure.

siedete, wenige Tropfen destillirten erst bei etwa 50°. Dieser Siedepunkt und ebenso auch die Bestimmung des Bromgehaltes zeigen, dass die Flüssigkeit Bromäthyl mit Spuren gebromten Bromäthyls ist. Ausserdem destillirt bei Steigerung der Temperatur bis 210° nichts mehr; der Rückstand ist Dibromessigsäure. Da die Dibromessigsäure bekanntlich bei stärkerem Erhitzen zersetzt wird, und auch nicht krystallisirt, so habe ich bisher die Säure selbst weiteren Prüfungen auf ihre Reinheit nicht unterworfen, als der Vergleichung ihrer Eigenschaften, sowie der der Salze und des Aethers und der Zusammensetzung des Silbersalzes mit den bekannten, welche völlig übereinstimmen und die Abwesenheit von Monobromessigsäure beweisen.

Den Aethyläther der Säure habe ich, wie Perkin und Duppa, durch Erhitzen der Lösung der Säure in Alkohol dargestellt, bemerke aber, dass hierbei ein kleiner Gehalt der Säure an Bromwasserstoff vortheilhaft ist, wo man dann nur im Wasserbade im Kolben mit Rückflusskühler zu erhitzen braucht. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 150° ist die Bildung des Aethers allerdings noch rascher beendigt, aber das Produkt ist nicht so rein, und wahrscheinlich durch Produkte einer Einwirkung von Dibromessigäther auf Alkohol verunreinigt. Durch Waschen mit Wasser, Trocknen über Schwefelsäure und Erwärmen auf 50—60° unter Einleiten von trockener Kohlensäure, um etwa vorhandenes Bromäthyl zu entfernen, erhält man den Aether nahezu rein. Die damit angestellten Analysen ergaben indessen einen um 1—1.5 pCt. schwankenden Bromgehalt, meist bis 0.6 pCt. über den berechneten*).

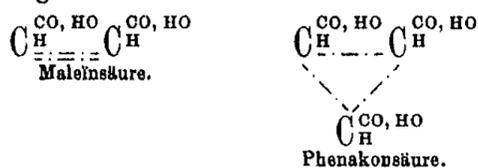
Ich erlaube mir schliesslich noch die Bemerkung, dass die analoge Anwendung der Aether auch anderer Säuren höchst wahrscheinlich vortheilhaft für Darstellung von deren Bromsubstitutionsprodukte sein wird.

101. L. Carius: Ueber Maleinsäure und Phenakonsäure.

(Aus dem chemischen Institute der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 6. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

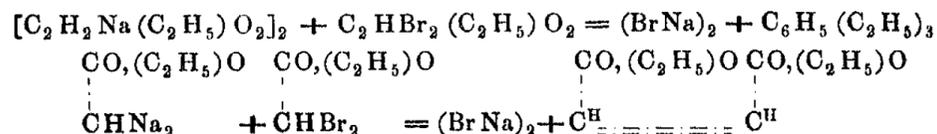
Gestützt auf das Verhalten der Phenakonsäure zu Jodwasserstoff und zu Brom, ihre Eigenschaft eine Tricarbonsäure zu sein, und ihre Beziehungen zur Maleinsäure habe ich die Constitution dieser beiden Säuren durch folgende Formeln veranschaulicht:



*) Auch Perkin und Duppa haben den Aether nicht völlig rein erhalten.

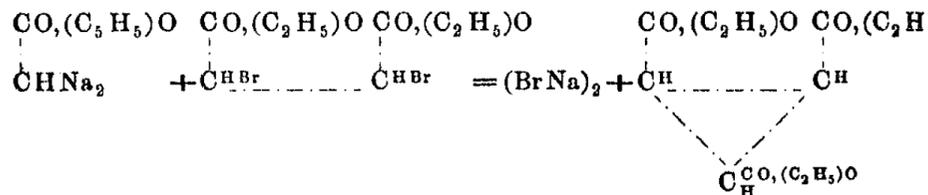
Leider war ich an der Verfolgung dieses Gegenstandes länger verhindert, derselbe wird aber jetzt im hiesigen chemischen Laboratorium bearbeitet, und ich möchte mir darüber eine vorläufige Mittheilung erlauben. — Einer der Wege, die Constitution der genannten Säuren sicher zu stellen, ist die Synthese derselben. Von den Versuchen diese auszuführen wird bis jetzt besonders einer verfolgt, von dem ich glaube, dass er zum Ziele führen wird.

Wenn das Produkt der Einwirkung von Natrium auf essigsaures Aethyl mit dibromessigsaurem Aethyl behandelt wird, so ist vorauszusehen, dass die in jenem enthaltenen Verbindungen $C_2H_2Na(C_2H_5)O_2$ und $C_2HNa_2(C_2H_5)O_2$ sich mit dem letzteren umsetzen nach den Gleichungen:



Man erkennt, dass die erste dieser beiden Reactionen tricarballylsaures Aethyl oder ein isomeres, die zweite maleïnsaures oder fumarisaures Aethyl liefern muss und dass, wenn die Reaction wirklich stattfindet, dadurch die von mir für die Maleïnsäure gegebene Constitution bestätigt wird.

In ganz ähnlicher Weise kann dinitroessigsaures Aethyl mit dibrombernsteinsaurem Aethyl sich nach folgender Gleichung umsetzen:



Es ist zu erwarten, dass das Produkt dieser Reaction phenakonsaures Aethyl ist, wodurch dann die oben gegebene Ansicht über die Constitution der Phenakonsäure bestätigt werden würde*).

Herr Wippermann, der diese Untersuchungen auf meinen Wunsch unternommen hat, erhielt durch Einwirkung von dibromessigsaurem Aethyl auf das nach der Methode von Frankland und Duppa erhaltene Gemenge der Natriumessigäther ein Produkt, welches aus den Aethern zweier Säuren, oxalsaurem Salz und harzigen Zersetzungsprodukten gemengt war. Die Oxalsäure stammt ohne Zweifel aus der Zersetzung des Dibromessigäthers durch das ebenfalls vorhandene

*) Die Natur der offenbar zahlreichen Nebenprodukte lässt sich höchstens vermuthen.

Natriumäthylat. Aus den beiden Äthyläthern wurden zwei Säuren erhalten; die eine derselben ist gewöhnliche Bernsteinsäure, womit sie in Zusammensetzung und Eigenschaften völlig übereinstimmt; die zweite Säure ist noch nicht vollständig untersucht.

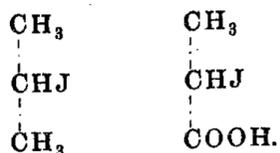
Die erwähnte Bildung von Bernsteinsäure kann zu der Vermuthung führen, dass dem Dibromessigäther Monobromessigäther beigemischt gewesen wäre, und letzterer nach der von Noeldeke*) aufgefundenen Reaktion mit natrioessigsäurem Äthyl Bernsteinsäure gebildet habe. Die verwandte Dibromessigsäure war indessen allen Versuchen zufolge frei von Monobromessigsäure, und es erscheint daher wahrscheinlicher, dass die Bernsteinsäure einer Reduktion von vorgängig gebildeter Maleinsäure ihre Entstehung verdanke, worüber die weitere Untersuchung entscheiden wird.

Bei Ausführung der genannten Versuche ist der Umstand, dass nothwendig ein sehr gemengtes Produkt erhalten wird, sehr störend. Hr. Wippermann hat daher auch versucht, das oben angedeutete Ziel durch Einwirkung von Natrium, Zink oder Silber auf Dibromessigäther zu erreichen, ist aber bis jetzt zu keinem entscheidenden Resultate gelangt.

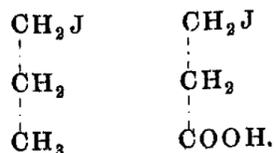
102. W. v. Schneider und E. Erlenmeyer: Einfache Bildungsweise der Acrylsäure.

(Eingegangen am 7. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Der eine von uns, E., sprach vor längerer Zeit**) die Vermuthung aus, die Jodpropionsäure Beilstein's entspreche dem Pseudopropyljodür:



Der andere, von S., war der Ansicht von Kekulé und Anderen beigetreten, nach welcher B.'s Jodpropionsäure dem Normalpropyljodür entspricht:

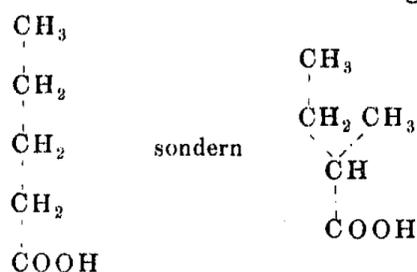


*) Liebig's Annalen 149, 224.

**) Chem. Zeitschr. 1864, S. 16.

Er hat an die Stelle des Jods der Beilstein'schen Säure Aethyl eingeführt und glaubte so die Normalvaleriansäure erhalten zu haben.*)

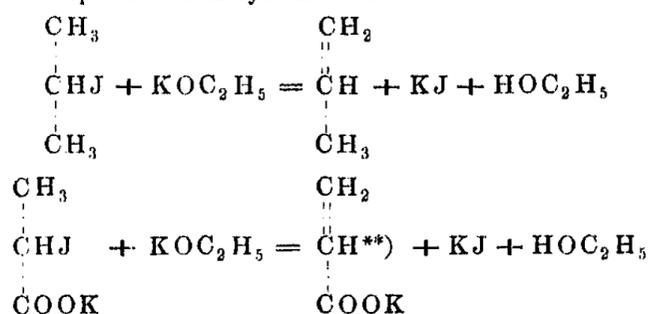
Nach der Ansicht von E. wäre die von v. S. dargestellte Säure nicht



Um über diese Verhältnisse ins Klare zu kommen, entschlossen wir uns zu einem gemeinschaftlichen Studium der relativen Constitution der Beilstein'schen Jodpropionsäure.

Zunächst suchten wir zu ermitteln, ob sich dieselbe unter dem Einfluss bestimmter Agentien analog verhalte wie Pseudopropyljodür.

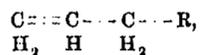
Nachdem E. (Chem. Zeitschr. 1864, S. 645) gefunden hat, dass dieses Letztere beim Erwärmen mit weingeistigem Kali Jod und Wasserstoff verliert und in Propylen übergeht, so konnte man vermuthen, dass die Jodpropionsäure bei gleicher Behandlung die dem Propylen entsprechende Acrylsäure liefern würde:



1 Mol.-Gew. Jodpropionsäure wurde mit 2 Mol.-Gew. Kalium-Alkoholat zwei Stunden auf dem Wasserbad am aufsteigenden Kühler

*) Ibid. 1869, S. 342.

***) Ich halte diese Formel noch immer für den, relativ zu unseren Kenntnissen wahrscheinlichsten Ausdruck der Constitution der Acrylsäure und demnach



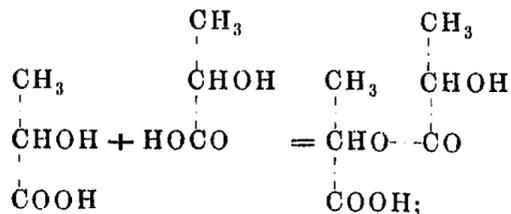
den ich meines Bedünkens zuerst vorgeschlagen habe, für den wahrscheinlichsten der Allylverbindungen. Dagegen bin ich damit einverstanden, dass die zuerst von mir in meinem Lehrbuch S. 312 für das Aldehydcondensationsproduct von Lieben ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$) (welches Kekulé als einen Crotonaldehyd erkannte) gegebene Constitutionsformel verworfen wird; denn ich halte die kürzlich von Claus in diesen Berichten vorgeschlagene Formel für den wahrscheinlichsten Ausdruck der Constitution dieses Condensationsproducts. E.

erhitzt. Es schied sich nach kurzer Zeit Jodkalium an den Wänden des Reaktionsgefäßes ab, das sich nach beendigter Einwirkung beim Abdampfen noch beträchtlich vermehrte. Die von demselben abgegossene Mutterlauge wurde mit $\frac{1}{3}$ Mol.-Gew. Schwefelsäure, welche mit dem dreifachen Gewicht Wasser verdünnt war, destillirt. Das Destillat, welches den charakteristischen Geruch der Acrylsäure zeigte und frei von Jod war, wurde mit Bleioxydhydrat gesättigt und abgedampft. Es schieden sich beim Erkalten lange seidenglänzende concentrisch gruppirte Nadeln aus, welche die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Bleisalzes der aus Acrolein dargestellten Acrylsäure besaßen, wovon wir uns durch Vergleichung mit einem Präparat von Claus überzeugten.

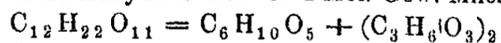
Es sei uns gestattet, dieser Notiz, hinsichtlich der von verschiedenen Chemikern bei dem Studium der Jodpropionsäure erhaltenen, mehr oder weniger von einander abweichenden Resultate anhangsweise und vorläufig einige Bemerkungen hinzuzufügen.

Da Pseudopropyljodür mit Leichtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Jodäther zersetzt wird, so dachten wir, zumal da Beilstein Ann. 120, 232 angiebt, dass eine wässrige Lösung von Jodpropionsäure fast augenblicklich durch Silberlösung gefällt wird, man müsse mit essigsaurem Silber Acetoxypionsäure und aus dieser durch Kochen mit Wasser Gährungsmilchsäure erhalten können, wenn die Jodpropionsäure dem Pseudopropyljodür entspreche. Wir bekamen nach dem Abdestilliren der Essigsäure eine saure Flüssigkeit, die beim Abdampfen auf dem Wasserbad einen dicken Syrup hinterliess, der sich gegen Basen ganz ähnlich verhielt, wie auf dem Wasserbad eingedampfte Gährungsmilchsäure. Ueber den weiteren Verlauf dieses Versuchs behalten wir uns vor, demnächst zu berichten und machen nur noch darauf aufmerksam:

1) dass die Milchsäure wie die Glycolsäure bei 100° nach und nach Wasser verliert und in das Pelonge'sche Anhydrid übergeht:



2) dass die Hydracrylsäure Beilstein's die Bestandtheile von 1 Mol.-Gew. dieses Anhydrids und von 2 Mol.-Gew. Milchsäure enthält:



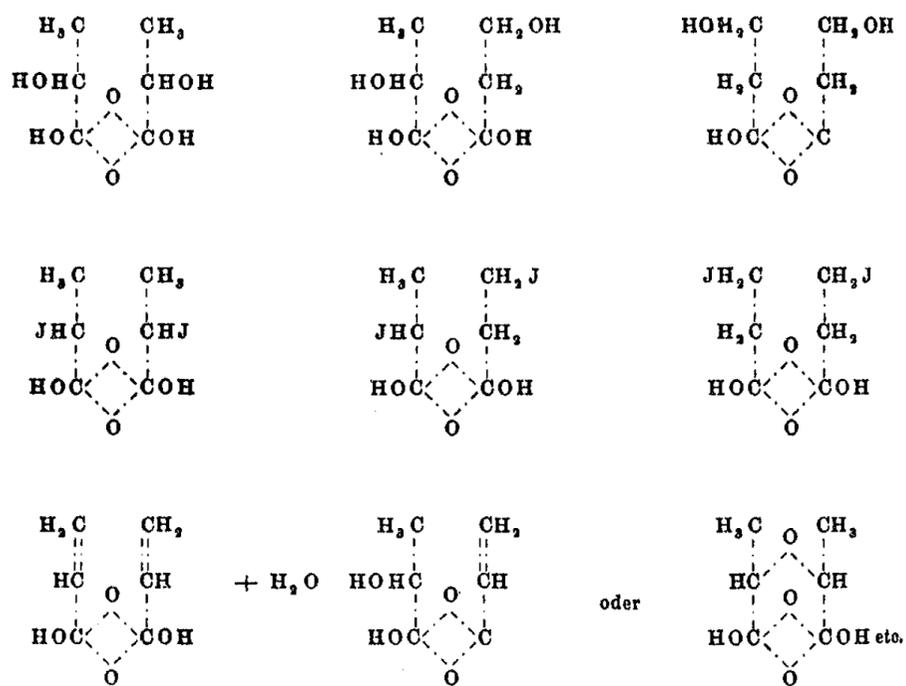
und dass ein Gemenge aus diesen beiden wie eine dreibasische Säure wirken kann;

3) dass bei der Einwirkung von Silberoxyd auf Jodpropionsäure eine gewisse Menge einer der Diglycolsäure von Heintz entsprechenden Dilactylsäure gebildet werden kann, ebenso wie nach E. aus Pseudopropyljodür Pseudopropyläther entsteht. *)

*) Wir sind nun weit entfernt, aus den Resultaten unserer bis jetzt angestellten Experimente und Ueberlegungen den Schluss zu ziehen, dass die Richtigkeit meiner Vermuthung ausser Zweifel gestellt wäre. Es giebt noch verschiedene Verhältnisse, welche sich mit der bisherigen Annahme nicht wohl werden erklären lassen. Ich halte es für möglich und sogar für sehr wahrscheinlich, dass bei den Säuren ebenso wie bei den Aldehyden — die Säuren sind ja nichts anderes als Hydroxyaldehyde — Polymerisirungen vorkommen, sowie dass auch zwei oder mehrere Molecüle verschiedener Säuren zu grösseren chemischen Molecülen zusammentreten können. Mit dieser Annahme liesse sich nicht nur die Margarinsäure, die Benzoëzimmtsäure (Elaidinsäure?), sondern sogar die Traubensäure und vielleicht die Maleinsäure sowie noch viele andere eigenthümliche Verhältnisse, die wir an gewissen Säuren beobachten, erklären oder verstehen.

Ich will mich für den Augenblick nur auf wenige Andeutungen beschränken, welche die Verhältnisse der Jodpropionsäure und Milchsäure betreffen.

Die Existenzmöglichkeit folgender Säuren hat für mich etwas sehr Wahrscheinliches:



Paracrylsäure v. Widalicus?)

Mit dieser Annahme liesse sich auch für die Hydracrylsäure, wenn dieselbe

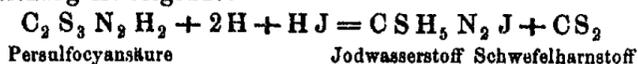
103. L. Glutz: Ueber Persulfocyanäure und Pseudoschwefelcyan.

(Eingegangen am 8. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Persulfocyanäure. Thatsachen, welche über die chemische Constitution der Persulfocyanäure (Ueberschwefelblausäure, Xanthanwasserstoffsäure, $C_2 S_3 N_2 H_2$) Aufschluss geben könnten, liegen, meines Wissens, bis jetzt keine vor. Ihre Entstehung ist vor langen Jahren von Wöhler, Liebig und später von Völkel eingehend untersucht worden. Die damaligen Arbeiten haben ausserdem die empirische Formel und den sauern Charakter der Verbindung festgestellt.

Ich habe die Persulfocyanäure der Wirkung zweier reducirenden Mittel unterworfen und bin dabei zu einem Reductionsproduct gelangt, dessen chemische Constitution sehr wohl bekannt ist, zu Schwefelharnstoff.

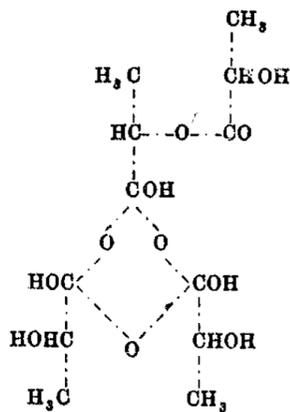
Nascirende Jodwasserstoffsäure aus Jodphosphor bewirkt ein rasches Verschwinden der sonst schwer löslichen Persulfocyanäure. Die auftretenden Spaltungsproducte bestehen aus Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und einer, aus der gehörig concentrirten klaren Mutterlauge in schuppenförmig übereinandergeschobenen Krystallen sich ablagernden Substanz. Dieser Reductionskörper enthält Jod. Die analytischen Daten stimmen auf die Formel: $C S H_5 N_2 J$ und sein chemisches Verhalten auf eine Verbindung von der Constitution des jodwasserstoffsäuren Schwefelharnstoff, $\left. \begin{array}{l} C S H_2 N \\ H_2 \end{array} \right\} N H J$. Die Bildungs-gleichung ist folgende:



Persulfocyanäure

Jodwasserstoff Schwefelharnstoff

wirklich aus chemischen Moleculen von der Zusammensetzung $C_{12} H_{22} O_{11}$ besteht, eine Constitutionsformel bauen, z. B.:



Es ist leicht zu sehen, dass hier, je nachdem man einen Theil oder alle (?) Bruchstücke als der Aethylenmilchsäure zugehörig annehmen will, noch verschiedene Abänderungen möglich sind.

E.

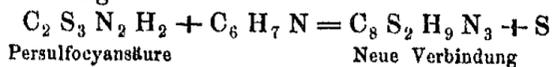
Der Schwefelwasserstoff, sicherlich ein secundäres Zersetzungsproduct, stammt vom Schwefelkohlenstoff her.

Der jodwasserstoffsäure Schwefelharnstoff ist im Wasser sehr leicht löslich. Seine wässrige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber, neben dem Jodsilber, sehr deutlich den von Reynolds beschriebenen charakteristischen Niederschlag von salpetersaurem Schwefelharnstoff.

Nascirender Wasserstoff aus Zinn und Salzsäure wirkt auf die Persulfocyanensäure wie Jodphosphor. Es entsteht neben Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff chlorwasserstoffsaurer Schwefelharnstoff: $C_8 H_4 N_3 H Cl$. Aus der vom unangegriffenen Zinn abgegossenen Lösung krystallisirt ein schwerlösliches Zinndoppelsalz heraus. Nach Entfernung des Zinns hinterlässt das Filtrat beim Eindampfen das Salz in Gestalt einer weissen Krystallmasse. Die concentrirte wässrige Lösung davon giebt mit $Pt Cl_4$ dem Aussehen und der Zusammensetzung nach dieselbe Doppelverbindung wie der freie Schwefelharnstoff. Eine Platinbestimmung ergab 43,50 pCt. Pt., Reynolds fand 43,18 pCt. Pt. Nach den Angaben Reynolds (Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 150 S. 224) verbindet sich der freie Schwefelharnstoff nicht direct mit Salzsäure. Indirect erfolgt diese Vereinigung leicht.

Zu diesem Zwecke wurde die wässrige Lösung des Schwefelharnstoffs mit einer frisch bereiteten, überschüssige Salzsäure enthaltenden Zinnchlorürlösung versetzt und nachher das Zinn mit $H_2 S$ ausgefällt. Das eingedampfte Filtrat hinterliess eine weisse Krystallmasse, die sich, dem Aussehen und chemischen Verhalten nach, in nichts von derjenigen aus Persulfocyanensäure unterschied. Die Niederschläge, welche beide mit $Hg Cl_2$, $Sn Cl_2$, $Pt Cl_4$, $Ag NO_3$ und $NO_3 H$ geben, lassen sich nicht von einander unterscheiden.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die Persulfocyanensäure gegen Anilin. Erhitztes Anilin löst ungefähr die Hälfte seines Gewichtes an Persulfocyanensäure auf. Dabei entweichen geringe Mengen Schwefelwasserstoff. Wenn die angegebene Quantität der Säure zugesetzt ist, erstarrt die gelbbraune Flüssigkeit zu einer grauen teigartigen Masse, welche beim Erkalten ganz fest wird. Sie wurde in heissem Alkohol gelöst und von einem ungelösten kleinen Rest abfiltrirt. Die in weissen, perlmutterglänzenden Schüppchen ausgeschiedene Substanz gab, nach fünfmal wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol, übereinstimmende analytische Resultate auf die Formel: $C_8 S_2 H_9 N_3$. Die alkoholischen Mutterlaugen enthalten neben dem im Ueberschuss angewandten Anilin unkrystallisirbare Nebenproducte, welche nach Verjagung des Alkohols beim Erkalten braun gefärbte zähe Gummi bilden. Die Bildung des krystallisirten Productes verdeutlicht die beigegebene Gleichung:



Der abgespaltene Schwefel ist nur zum kleinsten Theil in Form von Schwefelwasserstoff ausgetreten. Jedenfalls bemächtigt sich seiner das im Ueberschufs befindliche Anilin und bildet damit die in den alkoholischen Mutterlaugen restirenden amorphen Substanzen.

Eine in diesen Berichten (Jahrg. II S. 341) von Merz und Weith veröffentlichte Beobachtung constatirt, dass Schwefel und Anilin bei höherer Temperatur auf einander einwirken. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Sie besitzt schwach saure Eigenschaften; Ammoniak und Natronlauge nehmen dieselbe auf und scheiden sie beim Ansäuern als flockige weisse Masse wieder ab. Mit Säuren vermag sie sich direct nicht zu vereinigen. Die salzsaure Verbindung entsteht dagegen beim Kochen mit einer verdünnten wässrigen Eisenchloridlösung. Die Substanz löst sich bei fortgesetztem Kochen allmählich darin auf, währenddem die sonst helle Flüssigkeit sich trübt. Die erkaltende Lösung scheidet das Salz: $C_8S_2H_9N_3HCl$ in zolllangen, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab. Mit schwefelsaurem Eiseroxyd erhält man die leichter lösliche schwefelsaure Verbindung.

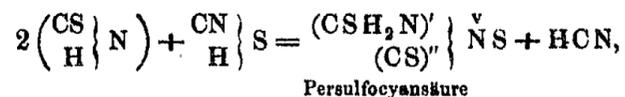
Die wässrige möglichst concentrirte Lösung der chlorwasserstoffsäuren Verbindung giebt mit $PtCl_4$ ein in gelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, mit $HgCl_2$ und $SnCl_2$ weisse, unter dem Mikroskop deutlich krystallisirte Niederschläge, mit oxalsaurem Ammoniak ein Netzwerk langer Nadeln. Das mit Rhodankalium erhaltene ziemlich schwer lösliche Salz krystallisirt in orthorhombischen Formen und die ebenfalls schwer lösliche salpetersaure Verbindung in zu Warzen vereinigten Nadelchen.

Um sich über die chemische Constitution der beschriebenen Verbindungen eine richtige Vorstellung zu machen, ist es nothwendig, die Entstehungsweise der Persulfocycansäure genauer ins Auge zu fassen. Diese Säure bildet sich aus der Rhodanwasserstoffsäure nach der empirischen Gleichung $3(CNSH) - HCN = C_2S_3N_2H_2$. Die Atomgruppierung der Rhodanwasserstoffsäure wird allgemein durch die Formel $\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix} \left\{ S \right.$ ausgedrückt. Das damit isomere primäre Senföl $\begin{matrix} CS \\ H \end{matrix} \left\{ N \right.$ ist bis jetzt noch nicht isolirt. Aber man weiss, dass die Umlagerung der Gruppe $\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix} \left\{ S \right.$ in $\begin{matrix} CS \\ H \end{matrix} \left\{ N \right.$ unter geeigneten Umständen stattfindet.

Ein eclatanter Fall dieser Art ist die Bildung des Senföls aus Jodallyl und Rhodankalium. Besonders wichtig aber ist das Verhalten der Rhodanwasserstoffsäure zu nascirendem Wasserstoff. A. W. Hofmann hat gezeigt, dass dabei ein Theil der Säure in das isomere Senföl umgewandelt wird (diese Berichte Jahrg. I S. 169).

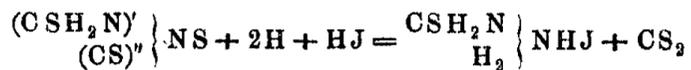
Bei der Persulfocycansäurebildung wird sehr wahrscheinlich dieselbe Umwandlung eines Theiles der Rhodanwasserstoffsäure voraus-

gehen. Die Bildung der Säure kann dann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Persulfocyanssäure

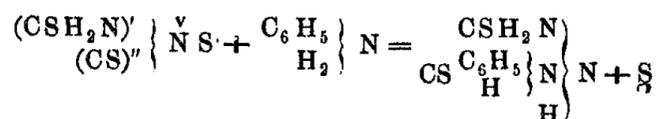
und diejenige des jodwasserstoffsäuren Schwefelharnstoffs aus der Persulfocyanssäure mit der Gleichung:



Persulfocyanssäure

Jodwasserstoff. Schwefelharnstoff

Bei der Entstehung der Anilinsubstanz wird der loser gebundene Schwefel durch das hinzutretende Anilin einfach abgestossen.

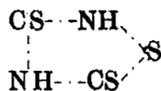


Persulfocyanssäure

Neue Verbindung

Die Verbindung kann man demgemäss als einen substituirten geschwefelten Harnstoff betrachten.

Unter den Vorstellungen, die man sich von der Atomlagerung der Persulfocyanssäure noch machen kann, scheint mir auch die folgende Beachtung zu verdienen:



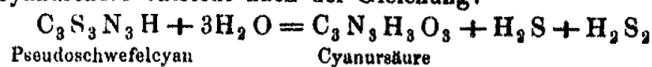
Die Thatsachen der vorliegenden Arbeit lassen sich damit ebenfalls ungezwungen erklären.

Pseudoschwefelcyan. Die Zusammensetzung des Pseudoschwefelcyans ist nicht sicher festgestellt. Laurent und Gerhardt haben den Körper sauerstofffrei angenommen und die Ansicht ausgesprochen, dass das Pseudoschwefelcyan eine Persulfocyanssäure sei, dessen eines Wasserstoffatom durch (CN) ersetzt ist: $\text{C}_2\text{S}_3\text{N}_2\text{HCN}$.

Die Behandlung dieser amorphen unlöslichen Substanz mit Jodphosphor und mit Zinn und Salzsäure blieb ohne allen Erfolg. Unter Druck und bei höherer Temperatur wirkt dagegen mässig concentrirte Chlorwasserstoffsäure verändernd darauf ein.

Das Pseudoschwefelcyan wurde damit mehrere Stunden lang bei $130-140^\circ \text{C}$. in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Die Umwandlungsproducte bestanden aus Cyanursäure, Wasserstoffsulphid, Schwefelwasserstoff und Chlorammonium. Der Salmiak ist augenscheinlich ein secundäres Zersetzungsproduct der Cyanursäure, welche bei der hohen

Temperatur theilweise in Ammoniak und Kohlensäure zerlegt wurde.
Die Cyanursäure entsteht nach der Gleichung:



Ihre Bildung beweist, dass das Molekül des Pseudoschwefelcyans drei Kohlenstoffatome enthält.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

104. L. Henry: Untersuchungen über die Glycerinverbindungen.
(Eingegangen am 11. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

II.

Ueber die Chlor- und Bromnitro-Aether des Glycerins.

In seiner Eigenschaft als dreiatomiger Alkohol muss das Glycerin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ mit der Salpetersäure ($\text{NO}_2 \cdot \text{HO}$) so gut, als mit anderen einbasischen Säuren, als Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Essigsäure u. s. w. drei verschiedene Aether bilden:

Mononitro-Glycerin oder Glycerinmononitrit $\text{C}_3\text{H}_5 \begin{matrix} \text{(HO)}_2 \\ \text{(NO}_2\text{)O} \end{matrix}$

Dinitro-Glycerin oder Glycerindinitrit $\text{C}_3\text{H}_5 \begin{matrix} \text{(HO)} \\ \text{[(NO}_2\text{)O]}_2 \end{matrix}$

Trinitro-Glycerin oder Glycerintrinitrit $\text{C}_3\text{H}_5 \text{[(NO}_2\text{)O]}_3$.

Von diesen drei Derivaten ist das letztere allein bekannt. Es ist das der Körper, der mit Unrecht Nitroglycerin genannt wird, und der in den letzten Jahren eine so schreckliche und traurige Berühmtheit erlangt hat.

Man darf nicht hoffen, den Mononitro- und den Dinitro-Aether des Glycerins durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Glycerin zu erhalten. Diese beiden Körper wirken sehr heftig aufeinander ein, und unter den Bedingungen, unter welchen sich die Aetherbildung vollzieht, ist die Reaction eine vollständige und es entsteht bekanntlich das Trinitro-Derivat.

Ich habe mich bemüht, diese Lücke auszufüllen, indem ich nicht das Glycerin selbst, sondern seine unvollständigen Chlorwasserstoffsäure-Aether, das Mono- und Dichlorhydrin der Einwirkung von Salpetersäure unterwarf.

Man verfährt ebenso wie bei der Darstellung des Nitroglycerins; in eine zweckmässig abgekühlte Mischung von nahezu gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure wird das Mono- oder Di-Chlorhydrin in kleinen Portionen eingetragen; man schüttelt dann heftig um; die beiden Flüssigkeiten vermischen sich, ohne gelöst zu werden, und nach einiger Zeit schwimmt das Chlornitroglycerin als ölige Schicht oben auf der Flüssigkeit.

Diese Reactionen verlaufen sehr ruhig und die sie begleitende Wärmeentwicklung ist, namentlich bei dem Dichlorhydrin, ziemlich gering.

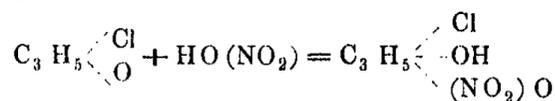
Nach Vollendung der Reaction giesst man das Ganze in eine grosse Quantität kalten Wassers; es fällt ein farbloses, sehr dichtes Oel aus, das man mit kohlensaurem Natron wäscht und dann über Chlorcalcium trocknet. Das Monochlordinitrin $(C_3H_5)(NO_2)_2Cl$ bildet sich ausserdem unter einem ziemlich bemerkenswerthen Umstände, nämlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Epichlorhydrin $(C_3H_5)ClO$.*

Das Epichlorhydrin verbindet sich bekanntlich additionell nicht nur mit den Wasserstoffsäuren der Halogene HCl , HBr , HJ , sondern auch mit einigen Oxysäuren, Essigsäure, unterchloriger Säure u. s. w. Ich kam deshalb auf den Gedanken, dass dasselbe auch bei der Salpetersäure stattfinden möchte, zumal da die Salpetersäure und unterchlorige Säure, für so entfernt stehend sie früher gehalten wurden, nicht ohne gewisse Analogieen sind.

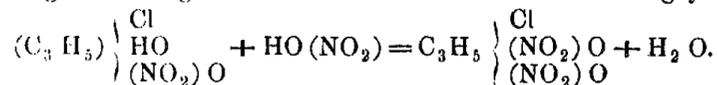
Der Versuch hat meinen Erwartungen entsprochen.

Epichlorhydrin verbindet sich lebhaft und energisch mit rauchender Salpetersäure, die beiden Flüssigkeiten lösen sich unter bedeutender Erhitzung in einander.

Wenn man nicht Sorge trägt, gut abzukühlen, so findet unter reichlicher Entwicklung rother Dämpfe eine Oxydation statt. Das unmittelbare Product dieser Einwirkung ist das Monochlormononitroglycerin.



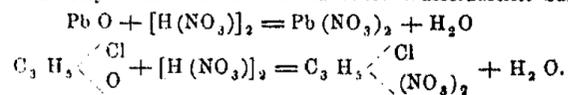
Durch die letztere Einwirkung der Salpetersäure wird die Aetherbildung vollständig und es bildet sich Monochlordinitroglycerin:



Ich bin dabei folgendermaassen verfahren:

Man lässt in rauchende, mittelst gestossenen Eises oder Schnees abgekühlte Salpetersäure in kleinen Portionen Epichlorhydrin eintropfen. Wenn man langsam arbeitet, d. h. immer sehr kleine Portionen einträgt und darauf achtet, nicht eher eine neue Quantität des Productes

*) Diese Reaction kann auch auf eine viel einfachere Weise aufgefasst werden. Das Epichlorhydrin ist — vergleichungsweise — ein wasserfreies Oxyd; und ebenso wie die wasserfreien Oxyde muss es mit Säuren unter Wasseraustritt Salze geben.



hinzuzufügen, als die Flüssigkeit sich gut abgekühlt hat, so findet gar keine Gasentwicklung statt.

Die Säure mit dem in Lösung befindlichen Product wurde in eine grosse Menge kalten Wassers gegossen; es schied sich ein farbloses, sehr schweres Oel aus; nachdem ich mich versichert hatte, dass die Bildung von Salpetersäure-Aether vollständig vor sich gegangen sei, unterwarf ich das Product den oben für das Bi- und Monochlorhydrin angegebenen Bedingungen, d. h. der Einwirkung eines Gemenges von Salpetersäure und Schwefelsäure. Das Product wurde dann mit Soda behandelt und schliesslich über Chlorcalcium getrocknet.

Die Eigenschaften der Chlornitroäther des Glycerins sind denen, welche das Trinitroglycerin kennzeichnen, analog, nur dass ihre Handhabung nicht mit derselben Gefahr verbunden ist, da sie viel weniger reich an Sauerstoff und Stickstoff sind; obgleich sehr verbrennlich, explodirt keiner von ihnen durch blossen Stoss.

Dichlormononitrin*) $(C_3 H_5) \left\{ \begin{array}{l} Cl_2 \\ (NO_2) O \end{array} \right.$ stellt eine farblose Flüssigkeit von öligem Consistenz vor, die einen stechenden, aber nur schwachen Geruch nach salpetriger Säure besitzt und einen süssen durchdringenden Geschmack hat; sie ist unlöslich oder sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether u. s. w.; bei $+10^\circ$ ist ihre Dichtigkeit = 1,4550.

Beim Erhitzen destillirt die Verbindung ein wenig über dem Siedepunkt des Dichlorhydrins gegen $180-190^\circ$, — es ist bekannt, dass die Salpetersäureäther der einatomigen Alkohole im Allgemeinen eine Flüchtigkeit haben, die von derjenigen der entsprechenden Alkohole wenig verschieden ist — zugleich zersetzt sie sich theilweise und färbt sich, unter Abgabe von salpetrigsauren Dämpfen, gelb.

An der Luft auf einem Platinblech erhitzt verbrennt sie lebhaft mit weisser Flamme.

Kaustisches Kali greift den Körper selbst in concentrirter wässriger Lösung weder in der Kälte noch beim Erhitzen an. In alkoholischer Lösung greift es ihn heftig an; es bildet sich salpetersaures Kalium, Chlorkalium, Epichlorhydrin und schliesslich Glycerin.

Jodwasserstoffsäure greift ihn in wässriger, heisser Lösung ebenso an, wie das Nitroglycerin: es wird Jod frei. Schwefelwasserstoffschwefelammonium, in alkoholischer Lösung, zersetzt ihn schnell unter Abscheidung von Schwefel. Aus der filtrirten, zur Hälfte eingedampften Flüssigkeit scheidet sich nach dem Zusatz von Wasser ein geschwefeltes dickes Oel ab, dichter als Wasser, von gelber Farbe; es zersetzt

*) Diese Verbindung würde sich auch direct durch Verbindung von Chlor mit Allyl-Nitrat erhalten lassen. Da ich diesen Körper nicht zu meiner Verfügung habe, konnte ich diese Reaction noch nicht ausführen.

sich unter Einwirkung der Wärme. Diese Verbindung ist wahrscheinlich ein Schwefelwasserstoff-Dichlorhydrin $C_3H_5 \begin{matrix} Cl_2 \\ HS \end{matrix}$. Ich werde später auf diese Reaction zurückkommen.

Monochlordinitrin $(C_3H_5)Cl(NO_3)_2$. Seine Eigenschaften entsprechen denen der vorigen Verbindung, nur ist es dicker und klebriger. Seine Dichtigkeit bei $+9^\circ$ beträgt 1,5112. Die Verbindung ist nicht flüchtig. An der Luft auf einem Platinblech erhitzt, verbrennt sie mit intensiver, stark leuchtender, weisser Flamme. Gegen Reagentien verhält sie sich wie das Dichlormononitrin.

Es ist bemerkenswerth, dass die Dichtigkeit der Chlorwasserstoff-Salpetersäure- und Chlorsalpetersäure-Aether des Glycerins grösser wird, je mehr NO_3 und je weniger Chlor sie enthalten:

	Dichtigkeit
$(C_3H_5)Cl_3$	1,347 — 1,417
$(C_3H_5)Cl_2(NO_3)$	1,465
$(C_3H_5)Cl(NO_3)_2$	1,5112
$(C_3H_5)(NO_3)_3$	1,595 — 1,600

Alle vorhergehenden Körper, die beschrieben sind, sind auch analysirt.

Das Dibromhydrin, Epibromhydrin und Chlorbromhydrin verhalten sich gegen Salpetersäure wie die entsprechenden gechlorten Verbindungen; das ist nicht der Fall, was das Chlor- und Brom-Jodhydrin betrifft: es ist bekannt, dass das alkoholische Bijodür von concentrirter Salpetersäure zersetzt wird; Chlor- und Brom-Jodhydrin, ebenfalls der Einwirkung eines Gemenges von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure ausgesetzt, verhalten sich wie die entsprechenden einfachen gechlorten und gebromten Verbindungen, indem dabei Jod frei wird.

Ich werde später in einer vollständigen Abhandlung, die ich über die Glycerin-Derivate zu verfassen Willens bin, diese Bromsalpetersäure- und Chlorbromsalpetersäure-Aether des Glycerins beschreiben und zugleich dann in dieser Mittheilung die Einzelheiten über die Analysen der beschriebenen Verbindungen veröffentlichen.

Schliesslich will ich bemerken, dass die Analogie, welche zwischen dem Glycerin-Dichlorhydrin und Glycol-Monochlorhydrin $(C_2H_4)(OH)Cl$, dem Epichlorhydrin $(C_2H_5)ClO$ und dem Aethylenoxyd $(C_2H_4)O$ besteht, mich zu der Hoffnung berechtigt, dass diese Glycolderivate sich gegen Salpetersäure ebenso verhalten werden, wie die entsprechenden Glycerinderivate, also Salpetersäure- und Chlorsalpetersäure-Aether des Glycols $C_2H_4 \begin{matrix} Cl \\ NO_3 \end{matrix}$ und $(C_2H_4)(NO_3)_2$ geben werden.

Ich behalte mir vor, später auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

III.

Directe Vereinigung der Allylverbindungen mit Chlorjod und unterchloriger Säure.

Es ist bekannt, mit wie grosser Leichtigkeit die Allylverbindungen im allgemeinen Moleküle Chlor und Brom durch Addition binden; dasselbe gilt für andere aequivalente Molekülcomplexe, namentlich für das Chlorjod JoCl und die unterchlorige Säure $(\text{HO})\text{Cl}$; die Allylverbindungen vereinigen sich sämmtlich mit diesen beiden Körpern. Diese Additionserscheinungen können im allgemeinen sehr leicht realisiert werden und die bei dem Process stattfindende ziemlich starke Wärmeentwicklung deutet selbst auf eine ziemlich grosse Verwandtschaft hin.

Es bilden sich unter diesen verschiedenen Umständen Aether des Glycerins.

a) Chlorjod (Cl J). (Ich habe diesen Körper in wässriger Lösung angewandt.)

Allylalkohol $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{HO}$ vereinigt sich um so viel leichter mit Chlorjod, als beide Körper in Wasser löslich sind, und sich innig mischen können; das Chlorür entfärbt sich unmittelbar und es findet eine starke Wärmeentwicklung statt. Um die Einwirkung zu mässigen, trägt man die Lösung von Chlorjod in kleinen Portionen in mit Wasser verdünnten Allylalkohol ein.

Die Flüssigkeiten mischen sich, entfärben sich und nach einiger Zeit sondert sich das Product am Boden des Gefässes als farblose sehr dicke Öelschicht aus.

Diese Reaction eignet sich zu einem Vorlesungsversuch, der sehr leicht, interessant und instructiv auszuführen ist, wie die Additionserscheinungen.

Das so erhaltene Chlorjodhydrin $(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{OH})\text{JoCl}$ besitzt dieselben Eigenschaften wie dasjenige, welches Hr. Reboul durch directe Vereinigung von Jodwasserstoffsäure mit Epichlorhydrin erhalten hat.*)

Mit Bromallyl $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{Br}$ giebt Chlorjod Chlorbromjodhydrin $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Br} \cdot \text{Cl} \cdot \text{J}$ ein sehr dichtes, farbloses Oel, das sich aber am Licht bräunt, wie das die Jodverbindungen im Allgemeinen thun. Ich habe den Körper auch durch Einwirkung von fünffach Bromphosphor auf Chlorjodhydrin $(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{HO})\text{ClJ}$ erhalten und durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Bromjodhydrin $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{HO} \cdot \text{Br} \cdot \text{J}$.

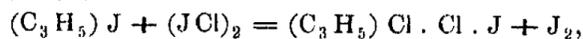
In einer speciellen Mittheilung werde ich auf diese interessante Verbindung zurückkommen.

*) Reboul, Ann. d. Chem. u. Phys. LX, p. 29.

Auch das Chlorallyl $C_3H_5 \cdot Cl$ verbindet sich lebhaft mit Chlorjod; wenn man es mit einer Lösung dieses Körpers behandelt, so fällt das Chlorallyl, welches anfänglich obenschwimmt, bald auf den Boden der Flüssigkeit.

Man erhält so Dichlorjodhydrin $(C_3H_5) Cl \cdot Cl \cdot J$, eine Verbindung, die ich auch durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Chlorjodhydrin $(C_3H_5) Cl (HO) J$ erhalten habe.

Ich will bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass Hr. Simpson*) früher diesen selben Körper durch Einwirkung von Chlorjod auf Jodallyl dargestellt hat:



aber das bei dieser Operation in grosser Menge freiwerdende Jod complicirt und erschwert die Reinigung des Products.

b) Unterchlorige Säure $(HO) Cl$.

Bromallyl $(C_3H_5) Br$ verbindet sich lebhaft mit dieser Säure; man behandelt das Bromür mit einer wässrigen Lösung derselben und muss dabei Sorge tragen, gut abzukühlen, weil eine bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet.

Auf diese Weise wird Chlorbromhydrin $(C_3H_5) Br \cdot (OH) \cdot Cl$ gebildet, derselbe Körper, den Reboul**) durch Vereinigung von Salzsäure und Epibromhydrin $(C_3H_5) BrO$, oder von Bromwasserstoffsäure mit Epichlorhydrin erhalten hat. Die Verbindung siedet constant bei $195-197^\circ$, ihre Dichtigkeit ist bei $+ 9^\circ = 1,7641$.

Die Reaction verläuft sehr glatt.

Auch Chlorallyl $(C_3H_5) Cl$ verbindet sich sehr energisch mit unterchloriger Säure. Wegen der grossen Flüchtigkeit dieses Chlorürs (Siedep. = 47°) muss man gut kühlen. Anfangs schwimmt es auf der Flüssigkeit, nachdem die Einwirkung einige Augenblicke gedauert hat, sinkt es zu Boden und stellt eine ölige, farblose, sehr dichte Flüssigkeit vor, die aus einem Gemenge von unverändertem Chlorallyl und seinem Additionsproduct, dem Dichlorhydrin $(C_3H_5) Cl (HO) Cl$ besteht. Man kann beide Körper leicht durch Destillation von einander trennen.

Die Verbindung hat alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des eigentlichen Dichlorhydrins; sie siedet zwischen 175 und 180° , und hat bei $+ 9^\circ$ eine Dichtigkeit von $1,3699$.

Mit kaustischem Kali, in wässriger concentrirter Lösung, bildet es schon bei gewöhnlicher Temperatur Epichlorhydrin.

Allylalkohol verbindet sich auch sehr leicht und unter bedeu-

*) Simpson, Ann. d. Chem. u. Phys. CXXXVI, p. 141.

**) Angef. Abhandl. p. 28.

tender Erhitzung mit unterchloriger Säure; es wird bei dieser Reaction wahrscheinlich Monochlorhydrin $(C_3H_5)(HO)_2Cl$ gebildet.

Alle Körper, von denen in dieser Abhandlung die Rede gewesen ist, sind analysirt worden.

105. L. Henry: Durchsichtigkeit von Schwefelblei in dünnen Blättern.

(Eingegangen am 11. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Man kann behaupten, dass es keinen absolut undurchsichtigen Körper giebt; in Bezug auf das Durchgehen des Lichts giebt es nur geringere oder grössere Unterschiede zwischen ihnen. Thatsächlich werden die Körper, die wir als die undurchsichtigsten zu betrachten gewohnt sind, in hinreichend dünnen Blättern durchsichtig, oder wenigstens durchscheinend. Dies gilt z. B. für verschiedene Metalle, für Silber, Gold, Platin u. s. w.

Das Galen oder das metallische Schwefelblei hat mir eine neue Bestätigung für diese Thatsache gegeben: in sehr dünnen Scheiben ist das Schwefelmetall durchsichtig und zwar lässt es ein bräunlich-gelbes, glänzendes Licht hindurch. Es sind bisher nur zwei durchsichtige Sulfüre bekannt, Schwefelquecksilber (Zinnober) und Schwefelarsen (Auripigment). Ich glaube, dass das Schwefelblei das erste Beispiel eines Sulfürs mit eigentlichem Metallglanz ist, das durchsichtig ist. Es schien mir, dass diese Thatsache nicht mit Stillschweigen übergangen zu werden verdiente.

Im letzten Jahre, im Lauf meiner Untersuchungen über die Darstellung von Nitrilen durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf die Amide, war es, wo ich das Schwefelblei in diesem Zustande kennen gelernt habe. Das Acetonitril, das man unter diesen Umständen erhält, ist stark mit Schwefelwasserstoff beladen; um es von diesem zu befreien, habe ich es mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Natron behandelt und ausserdem mit Bleiglätte in Berührung gelassen. Am anderen Morgen waren die Flaschen, in denen ich diese Digestion vorgenommen hatte, innen mit einer zusammenhängenden, sehr dünnen Schicht von Schwefelblei, von einem dunklen Grau, völlig metallisch und durchsichtig, bekleidet.

Dieselbe Erscheinung hat sich verschiedentlich unter denselben Umständen wiederholt.

106. A. Ladenburg: Ueber Zinnverbindungen.

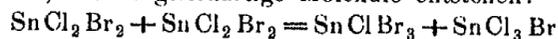
(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vor Kurzem hatte ich die Ehre, der Chem. Gesellschaft eine kleine Abhandlung vorzulegen, worin ich die Gründe entwickelt habe, die

mich bestimmen, in den Oxydulverbindungen des Eisens, Mangans etc. 2 Atome Metall anzunehmen. Gleichzeitig habe ich dort angegeben, dass sich möglicherweise diese Hypothese auch auf das Zinn ausdehnen lasse, wenn auch für dieses Element bis jetzt mein Hauptargument nicht anwendbar ist. Diese Lücken habe ich auszufüllen gesucht und berichte heute über die in dieser Richtung angestellten Versuche, obgleich dieselben einstweilen das gewünschte Resultat nicht ergeben haben.

Es handelte sich dabei um die Ueberführung einer Oxydulverbindung in eine Sesqui- oder vielmehr Hexaverbindung. Zunächst habe ich Zinnchlorür mit Chlor behandelt, um ein neben dem Tetrachlorid möglicherweise entstehendes anderes Chlorür zu isoliren. Doch tritt ein solches nicht auf. Das Reactionsprodukt ist eine constant bei 113° siedende Flüssigkeit, die alle Eigenschaften des reinen Sn Cl_4 hat. Ich versuchte dann eine Addition von Brom, welches Element auf Zinnchlorür sehr lebhaft einwirkt. Die Bromfarbe verschwindet unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Verflüssigung des Chlorürs. Man bedarf genau 2 Atome Brom für Sn Cl_2 , um die ganze Masse in den flüssigen Zustand überzuführen. Das Reactionsprodukt ist eine stark rauchende durch Wasser zersetzbare Flüssigkeit, die keinen constanten Siedepunkt besitzt und auch durch wiederholtes Fraktioniren nicht in gut siedende Theile geschieden werden kann. Durch die Analyse verschiedener Fraktionen habe ich mich überzeugt, dass ein Gemenge von Zinnchlorobromüren vorliegt, indem der Bromgehalt der höher siedenden Theile grösser und der Chlorgehalt kleiner ist als der Formel $\text{Sn Cl}_2 \text{ Br}_2$ entspricht, während die zuerst übergehenden Flüssigkeiten mehr Chlor und weniger Brom enthalten, als diese Formel verlangt.

Ich finde dieses Resultat insofern interessant als es zu der merkwürdigen Annahme führt, dass sich die Atome gleichartiger Moleküle so austauschen, dass ungleichartige Moleküle entstehen:



u. s. f.

Uebrigens bringt dieser Versuch für die gestellte Frage keine Entscheidung, wesshalb ich die organischen Zinnverbindungen zu studiren begann, wobei ich zunächst meine Aufmerksamkeit auf das Stanntriäthyl richtete. Dieser Körper wurde von Cahours entdeckt und auf Kekulé's Vorschlag von vielen Chemikern als $\text{Sn}_2 (\text{C}_2 \text{H}_5)_6$ aufgefasst. Doch sind Cahours Angaben über diese Verbindung ungenügend, wodurch sich die widersprechenden Beschreibungen derselben in verschiedenen Lehrbüchern und Encyclopädien erklären.

Cahours erhielt die Substanz neben Zinnteträthyl und Zintriäthyljodür (und vielleicht Zinndiäthyl) als er 20prozentiges Zinnnatrium, auf Jodäthyl einwirken liess. Durch Lösen in wässrigem Alkohol

entfernte er das Jodür, alsdann wurde gegen 180° erhitzt, doch konnte so nur ein kleiner Theil von Zinnteträthyl abdestilliren, da derselbe nach Frankland bei 181° siedet. *) Der Rückstand war offenbar ein Gemenge, denn er begann bei 180° zu siedern, das Thermometer blieb einige Zeit zwischen 240 und 245° und stieg dann bis 290° . Die Fraktion 240 – 245° gab Cahours Zahlen, die der Formel $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ sehr entsprechen.

Ich habe zur Darstellung des Körpers einen andern Weg eingeschlagen. Ich behandelte $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{I}$ mit Na und gelangte auf diese Art ziemlich leicht zu einer jodfreien Verbindung. Indem ich mir die genaueren Angaben vorbehalte, führe ich hier nur an, dass ich das Jodür nach Löwig's Methode, d. h. durch Einwirkung von Zinnatrium auf Jodäthyl darstellte, dass ich dabei wie Cahours 14prozentige Legirung anwendete, dass ich aber zur Trennung der verschiedenen Körper anders verfuhr als die erwähnten Chemiker. Die Zersetzung des Jodürs geschah in offenen Gefässen, welche schliesslich bis 200° erhitzt wurden. Nach dem Erkalten ward mit trockenem Aether ausgezogen und dieser dann wieder abdestillirt. Es bleibt eine Flüssigkeit, die annähernd die gewünschte Zusammensetzung besitzt, zwischen 268 und 272° siedet, aber dabei eine geringe Zersetzung erfährt. Auch im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom kann die Substanz nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Im chemisch-reinen Zustand erhält man das Stanntriäthyl, wenn man den Rückstand der ätherischen Lösung unter niedrigem Druck destillirt und dabei das höher siedende besonders auffängt. Die Verbindung bildet eine in Wasser und wässrigem Alkohol unlösliche Flüssigkeit, deren spez. Gewicht bei 0° : 1,4115 ist, welche den penetranten Geruch der Zinntriäthylverbindungen besitzt und aus alkoholischem Silbernitrat metallisches Silber ausscheidet.

Vor Allem schien mir wichtig, das Molekulargewicht der Verbindung festzustellen. Die Dampfdichtebestimmung bot Schwierigkeiten, die ich jedoch nach einigen vergeblichen Versuchen überwunden habe. Ich benutzte Hofmann's Methode; das Erhitzen geschah im Dampf von Nelkenöl. (Bei Anwendung von Naphtalin und selbst Anetholdampf blieb das Stanntriäthyl theilweise flüssig.) Die Dichte wurde bei einem Versuch 14,70, bei einem andern 14,93 gefunden, während die Formel $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ 14,7 verlangt.

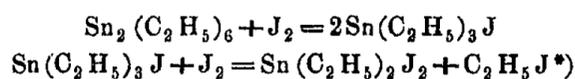
Durch diesen Versuch ist nachgewiesen, dass 2 Zinnatome in direkte Beziehung zu einander treten können, eine Eigenschaft, welche dieses Element mit dem ihm auch sonst nahestehenden Kohlenstoff und Silicium theilt.

Lässt man auf eine Lösung von Stanntriäthyl in Chloroform oder besser in Zweifach-Chlorkohlenstoff Chlor zuerst in der Kälte, nach-

*) Nach eignen Beobachtungen liegt der Siedepunkt 1 – 2° niedriger.

her bei gelinder Wärme einwirken, so bleiben nach Verdunstung des Lösungsmittels schön seidenglänzende Krystalle, die bei 85° schmelzen und einen der Zusammensetzung $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ entsprechenden Chlorgehalt besitzen. Nach Cahours soll das Zinnäthylchlorür gegen 60° schmelzen, doch muss diese Beobachtung auf einem Irrthum beruhen, denn ich habe mich überzeugt, dass auch das nach der gewöhnlichen Methode dargestellte Zinnäthylchlorür bei 85° schmilzt. Um die Identität ausser allem Zweifel zu setzen habe ich das Chlorür in das entsprechende Jodür verwandelt, dessen Eigenschaften mit dem aus Zinn und Jodäthyl dargestellten vollständig übereinstimmen. Der Schmelzpunkt wurde, wie bei letzterem, bei 45° gefunden, während Frankland 42° angibt.

Behandelt man Zinntriäthyl mit Jod, so dass auf 1 Molekül des „Radikals“ $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ 1 Molekül Jod einwirkt, so verschwindet das letztere ziemlich leicht. Vermeidet man bei der Reaction jede stärkere Temperaturerhöhung und destillirt nach Beendigung derselben, so gehen die ersten Tropfen bei 225° über, bei 229° wird der Thermometer stationär und zwischen dieser Temperatur und 231° destillirt fast die ganze Menge [5,2 Grm. bei Anwendung von 4,9 Grm. $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$], bei 235° ist der Kolben trocken. (Es entsteht also kein Jodäthyl.) Die Analyse zeigte, dass die zwischen 229° und 231° siedende Flüssigkeit reines Stanntriäthyljodür ist, dessen Siedepunkt gewöhnlich zu 235° angegeben wird. Durch weitere Einwirkung von Jod wird dasselbe in Stannäthyljodür und Jodäthyl verwandelt, so dass die Reaction nach folgenden Gleichungen vor sich geht:



Diese Beobachtungen stimmen im Wesentlichen mit Cahours' Angaben überein: dieser will aber neben Stanntriäthyljodür noch eine Verbindung von der Formel $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ erhalten haben, die zwischen 240° und 250° sieden soll. Ich muss an dem Auftreten dieses Körpers zweifeln, wie ich denn mit Strecker die Existenz derselben als nicht sicher gestellt betrachte, obgleich ausser Cahours auch Löwig, Frankland und Riche eine so zusammengesetzte Verbindung beschreiben.

Nach meinen Erfahrungen liefert das Stanntriäthyl durch Halogene nur Körper des Typus SnX_4 . Dies Resultat etwas verallgemeinert lautet in der Sprache der Atomigkeits-theorie: Die Bindung zwischen 2 Zinnatomen wird durch Halogene gelöst, während man aus schon früher bekannten Daten denselben Schluss auf

*) Auf $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$ wirkt Jod beim Erwärmen wieder ein und werde ich versuchen auf diese Weise die Zinnmonoäthylverbindungen darzustellen.

die Bindung zwischen Zinn und Kohlenstoffatomen ziehen darf, was eine wesentliche Verschiedenheit des Zinns von Kohlenstoff und Silicium bekundet.

Diese Resultate geben den Schlüssel zur Erklärung des Uebergangs von Zinnchlorür in Zinnchlorid und Zinnchlorobromid, wenn das Molekulargewicht des ersteren wirklich durch die Formel Sn_2Cl_4 ausgedrückt wird.

Anschliessend an diese Versuche führe ich hier noch einige neue Beobachtungen über Zinnäthylverbindungen an. Trotz der eingehenden Untersuchung, welche die Derivate des Zinntriäthyls, namentlich durch Cahours und Kulmiz erfahren haben, ist kein Aether mit Alkoholradikalen bekannt. Gerade hier verdient ein solcher aber ein grösseres Interesse, da bekanntlich der Zinnsäureäther trotz vieler Versuche noch nicht hat erhalten werden können. Ich habe die Verbindung $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ durch Einwirkung von trockenem Natriumäthylat auf $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ dargestellt. Es ist eine bei 190° siedende unangenehm riechende Flüssigkeit, deren spez. Gewicht bei 0° : 2634 ist, welche aus alkoholischem Silbernitrat metallisches Silber ausscheidet. Die Verbindung verändert sich an feuchter Luft sehr leicht, indem sie krystallisirt und in das von Cahours genau beschriebene Zinntriäthoxyhydrat übergeht. Diese Umwandlung erfolgt fast momentan, wenn man den Aether mit einem paar Tropfen Wasser zusammenrührt. Das Stanntriäthoxyhydrat habe ich durch Krystallform, Schmelz- und Siedepunkt charakterisiren können, welche ich den Angaben Cahours entsprechend fand, doch muss ich hier angeben, dass sich das Hydrat beim Stehen über Schwefelsäure verändert und in einen ungefähr 100° höher schmelzenden Körper übergeht, mit dessen Untersuchung ich gerade beschäftigt bin. Ausserdem habe ich bei der Einwirkung von Jod auf $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ 2 Substanzen erhalten, von denen die eine gegen 240° , die andre noch höher siedet und krystallisirt, über deren Zusammensetzung ich mich aber noch nicht auszusprechen wage. Schliesslich erlaube ich mir meine Beobachtungen über Zinnmethylverbindungen anzugeben, deren Studium ich begann, um die Eigenschaften des Stanntrimethyls kennen zu lernen. Die in den Lehrbüchern citirten Angaben über Zinnmethyle sind fast ausschliesslich Cahour's Arbeit entnommen. Dieser giebt an, durch Einwirkung von Zinn auf Jodmethyl: $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{J}_2$ und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J}$, durch Einwirkung von Zinnatrium auf Jodmethyl $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ erhalten zu haben. Ich habe nur den letzteren Weg betreten und weichen meine Beobachtungen, was die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen betrifft, wesentlich von denen Cahours' ab. Dieser hat das grüngelbe Pulver, welches nach beendigter Einwirkung von Zinnatrium auf Jodmethyl erhalten wird, mit Aether ausgezogen und diesen im Wasserbad abdestillirt. Als ich ebenso verfuhr, blieben

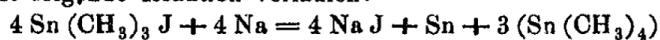
mir trotz Anwendung einer ansehnlichen Menge von Jodmethyl nur wenige Tropfen, die zu einer nähern Untersuchung nicht hinreichten. Eine Prüfung des abdestillirten Aethers ergab, dass er eine Zinnverbindung enthielt, die sich durch Fraktioniren nur sehr unvollständig trennen liess.

Bei späteren Darstellungen verfuhr ich deshalb so, dass ich das Einwirkungsprodukt direkt der Destillation unterwarf, wodurch ich eine zufriedenstellende Ausbeute an Zinnverbindungen erhielt. Bei Anwendung von 14prozentigem Zinnatrium bestehen diese zum grössten Theil aus Zinntetramethyl und einer kleinen Menge von Zinntrimethyljodür. Die beiden Körper lassen sich durch wiederholte Destillationen leicht trennen.

Das Stanntetramethyl ist eine farblose ätherisch riechende, in Wasser unlösliche bei 78° siedende Flüssigkeit. (Cahours giebt den Siedepunkt 140° — 145° an!) Aus alkoholischem Silbernitrat fällt es metallisches Silber, es verbrennt mit helleuchtender Flamme unter Abscheidung von Zinn, durch Jod geht es zunächst in Zinntrimethyljodür über. Das spez. Gewicht bei 0° ist 1,3138; die Dampfdichtebestimmung nach Hofmann in Wasserdampf ergab 6,00 : die Formel $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ verlangt 6,15.

Stanntrimethyljodür hat einen ekelerregenden Geruch, es siedet bei 170° , (nach Cahours bei 190°) sein spez. Gewicht bei 0° ist 2,1432, bei 18° : 2,1096 (Cahours fand das spez. Gewicht bei 18° : 2,155). Aus Silbernitrat wird Jodsilber gefällt, bei überschüssigem Silbersalz auch nach kurzer Zeit Silber abgeschieden. Die Beschreibung der Derivate dieser Verbindung behalte ich mir vor, für heute führe ich nur noch 2 mit diesem Körper ausgeführte Reaktionen an.

Wird $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ mit Na behandelt und verfahren wir bei der Darstellung des Stanntriäthyl, so bleibt nach der Destillation fast kein Rückstand, während der Aether eine Zinnverbindung enthält. Wird aber nach beendigter Einwirkung des Zinnatriums (ohne Zusatz von Aether) direkt destillirt, so erhält man eine beträchtliche Menge von nahezu reinem Zinntetramethyl, zwischen 78 und 81° siedend, während im Rückstand neben NaJ und Na metallisches Zinn bleibt. Danach ist folgende Reaktion verlaufen:



wobei es unentschieden bleibt, ob sich der Körper $\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_6$ gar nicht gebildet hat oder sofort wieder zersetzte.

Bemerkenswerth ist auch die Einwirkung von trockenem Natriumäthylat auf $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J}$. Es entsteht neben einer verhältnissmässig kleinen Menge von bei 66° siedendem Stanntrimethyläthylat $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ hauptsächlich Zinntetramethyl, aus welchem Gemenge ich bis jetzt nur letzteres im chemisch reinen Zustand abscheiden konnte.

107. H. Caro, C. Graëbe und C. Liebermann: Ueber Fabrikation von künstlichem Alizarin.

(Englisches Patent, datirt den 25. Juni 1869.*)

Unsre Erfindung ist eine Verbesserung der von Carl Liebermann und Carl Gräbe unter dem 18. November 1868 (No. 3850) patentirten Erfindung, welche die Darstellung künstlichen Alizarins auf die Wirkung kaustischer Alkalien auf Bibrom- und Bichloranthrachinon gründet. Wir haben gefunden, dass man zu dem gleichen Resultat gelangt, wenn man in obigem Process Schwefelsäure an Stelle des Chlors oder Broms anwendet. Man erhält so Anthrachinonsulfosäuren, welche, mit kaustischen Alkalien erhitzt, Alizarin liefern.

Zwei verschiedene Prozesse sind in dem obenerwähnten Patent zur Gewinnung gebromter und gechlorter Anthrachinonderivate angegeben:

- 1) Unterwirft man Anthracen der Einwirkung oxydirender Mittel und behandelt das so gewonnene Anthrachinon mit Brom oder Chlor.
- 2) Behandelt man zunächst Anthracen mit Brom und Chlor und unterwirft das Product einem Oxydationsverfahren, bei dem man Bibrom- oder Bichloranthrachinon erhält.

In ähnlicher Weise erhält man die Anthrachinonsulfosäuren, deren specielle Darstellung folgende ist:

a) Ein Gewichtstheil Anthrachinon wird mit drei Gewichtstheilen Schwefelsäure (von 1,848 spec. Gew.) in einer Retorte auf ungefähr 260° C. erhitzt, bis die Mischung kein Anthrachinon mehr erhält, was man daran erkennt, dass eine Probe sich klar in Wasser löst. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, vom Gyps abfiltrirt und die Lösung mit kohlensaurem Kali versetzt, bis aller Kalk ausgefällt ist. Die klare Lösung wird zur Trockne abgedampft.

b) Ein Gewichtstheil Anthracen wird mit vier Theilen Schwefelsäure (von 1,848 spec. Gew.) während einiger Stunden auf ungefähr 100° erhitzt, dann steigert man die Temperatur auf 150° und erhält sie eine Stunde auf derselben. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit ungefähr dem dreifachen Gewicht Wasser und fügt auf einen Theil des angewandten Anthracens zwei bis drei Theile Braunstein hinzu. Das Ganze wird einige Zeit gekocht. Um den Process sicher zu vollenden, kann man die Mischung concentriren oder selbst bis zur Trockne abdampfen. Die Schwefelsäure wird mit Kalk neutralisirt, durch einen Ueberschuss das gelöste Mangan gefällt und zu dem Fil-

*) Perkin hat einen Tag nach uns (den 26. Juni 1869) die unter a beschriebene Methode zur Darstellung von künstlichem Alizarin in England gleichfalls patentirt.

trat kohlen-saures Kali oder Soda gesetzt, bis aller Kalk ausgefällt ist. Die klare Lösung wird eingedampft. *)

Die so nach 1) oder 2) erhaltene Salzmasse wird mit ihrem doppelten bis dreifachen Gewicht festen Aetzkalis oder Natrons in wenig Wasser gelöst und auf 180 bis 260° C. während einer Stunde oder so lange erhitzt, bis eine in Wasser gelöste Probe, mit Säure übersättigt, einen reichlichen Niederschlag von Alizarin giebt. Man löst alsdann die Gesamtmasse in Wasser, versetzt mit Säure, sammelt das ausgeschiedene Alizarin auf einem Filter und süsst mit Wasser aus. **)

An Stelle von Mangansuperoxyd können andere Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd, Chromsäure, Salpetersäure, benutzt werden, wendet man Chromsäure an, so muss man den nicht reducirten Theil derselben vor dem Kalkzusatz durch schweflige Säure zu Chromoxyd verwandeln. Bei Anwendung von Salpetersäure dampft man das Oxydationsgemisch so weit ab, bis die Salpetersäure zum grössten Theil verjagt ist.

208. C. Rammelsberg: Ueber die Stellung des Thalliums in der Reihe der Elemente.

Es ist schwer, die Stelle des Thalliums in der Reihe der Elemente zu bestimmen. Ist es ein Alkalimetall oder reiht es sich naturgemässer dem Blei oder einem anderen zweiwerthigen Metalle an?

Trotzdem das Thallium selbst mehr dem Blei als dem Kalium gleicht, ist sein Hydroxyd doch ein wahres ätzendes Alkali und die Salze, welche dasselbe mit den Säuren bildet, sind nur den Salzen der übrigen Alkalien, vor allen aber den Kaliumsalzen vergleichbar. Zwar unterscheiden sie sich von denselben durch ein sehr grosses V.-G. und im Allgemeinen durch geringere Löslichkeit in Wasser, allein sie sind ihnen isomorph, und dies ist jedenfalls eine sehr wichtige Thatsache. Schon durch mehrfache Beobachtungen festgestellt, ist sie kürzlich durch die Arbeit von Lamy und Descloizeaux in grösserem Umfange bestätigt worden, und ich habe noch in der

*) Die wissenschaftliche Ausarbeitung der aus Anthracen und aus Anthrachinon entstehenden Sulfosäuren behalten wir uns für eine spätere ausführliche Publikation vor. G. & L.

**) Bei dem Schmelzen der Anthrachinonbisulfosäuren mit Kali nimmt die Masse zunächst eine schön blaue Farbe an, welche erst bei höherem Erhitzen in die violette Farbe des alizarinauren Kalis übergeht. Diese blaue Färbung rührt von dem Kalisalz einer in Wasser löslichen Sulfosäure her, die wir in Uebereinstimmung mit Perkin als $C_{14}H_6 \left\{ \begin{array}{l} O \\ S O_3 H \\ OH \end{array} \right.$ zusammengesetzt ansehen. Wir behalten uns auch hierüber genauere Angaben vor.

letzten Sitzung meine eigenen Erfahrungen über die Isomorphie der Thalliumphosphate denen der genannten hinzugefügt. *)

Dem zu Folge haben gleiche Form: die Nitrate, Perchlorate, Sulfate, die Doppelsulfate der Magnesiumreihe und die Alaune, die Phosphate, die Quadroxalate, die Tartrate und die Ferrocyanüre (von Tl. und von Rb.), denen sich in Zukunft wohl noch mehrere anreihen werden.

Soviel aber mir bekannt ist, sind die Jodate und Perjodate des Thalliums noch unbeschrieben; ich theile daher meine Erfahrungen über diese Salze hier mit, welche sich nicht blos auf die gewöhnlichen, dem Thalliumoxyd (Tl^2O) oder dem Hydroxyd ($HTlO$) entsprechenden beschränken, sondern auch die mittelst des Sesquioxids Tl^2O^3 darstellbaren umfassen. Ich werde die letzteren als Dithalliumsalze unterscheiden.

Thalliumjodat ist ein weisses, in Wasser unlösliches, selbst in Salpetersäure schwer lösliches, wasserfreies Salz. Die Analyse bestätigt die Formel $TlJO^3$. Beim Erhitzen entwickelt es Sauerstoff und Jod und hinterlässt einen alkalischen, das Glas angreifenden Rückstand von TlJ und Tl^2O .

Dithalliumjodat, aus dem braunen Sesquioxid durch Erhitzen mit einer Auflösung von Jodsäure, ist ein grau-braunes, krystallinisches Salz, gegen Wasser und HNO^3 sich gleich dem vorigen verhaltend, durch Alkalien leicht zersetzbar. Den Analysen zu Folge ist es ein normales Jodat: $TlJ^6O^{18} + 3aq$.

Thalliumperjodat. Durch Vermischen der Lösungen von $HTlO$ und H^5JO^6 oder von einem löslichen Thalliumsalz und halb überjodsaurem Kali entsteht ein weisser Niederschlag, der aber bald gelb wird und nach dem Trocknen ein roth-gelbes Pulver bildet. Durch sein Verhalten gegen Säuren und Alkalien überzeugt man sich, dass dieser Körper kein Perjodat, sondern ein Gemenge von Thalliumjodat und Dithalliumjodat ist. Die Ueberjodsäure wird also zu Jodsäure reducirt, das Thallium aber höher oxydirt. Das Thallium verhält sich mithin gegen Ueberjodsäure wie Eisen, Mangan und Kobalt, deren Perjodate, den niederen Oxyden entsprechend, aus gleichem Grunde nicht existiren, wie ich früher gezeigt habe. **)

Dithalliumperjodat, auf synthetischem Wege dargestellt, ist hellbraun und unlöslich. Von den Alkalien wird es zersetzt. Obwohl bei Gegenwart freier Ueberjodsäure entstanden, ist es doch ein basisches Salz, aber die Analysen lassen, bei der Schwierigkeit der Thalliumbestimmung, einigen Zweifel, ob es ein Neuntel Perjodat $Tl^3J^2O^{16} + 30aq$ oder selbst noch etwas basischer ist.

*) S. Ber. No. 6, S. 276.

**) Pogg. Ann. Bd. 134, S. 528.

Die nachfolgenden Versuche sind hauptsächlich in der Erwartung angestellt worden, krystallisirte Thalliumverbindungen zu erhalten, deren Form mit anderen analogen verglichen werden könnte.

Vermischt man die Lösung eines Thalliumsalzes mit unterchlorigsaurem Natron und freiem Alkali, so schlägt sich braunes Thalliumsesquioxyd, TlO^3 , nieder. Dies löst sich leicht und ohne Chlorentwicklung in Chlorwasserstoffsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach Zusatz von Chlorkalium oder Chlorammonium beim Verdunsten ausgezeichnete Krystalle von Doppelchloriden liefert.

Kalium-Dithalliumchlorid, $\left. \begin{matrix} 6 K Cl \\ Tl Cl_6 \end{matrix} \right\} + 4 aq$ u. Ammonium-

Dithalliumchlorid, $\left. \begin{matrix} 6 Am Cl \\ Tl Cl_6 \end{matrix} \right\} + 4 aq$ bilden grofse, farblose, durchsichtige Krystalle, welche wie Combinationen von Würfel, Oktaëder und Granatoëder aussehen, jedoch viergliedrig sind. Sie weichen in den Winkeln sehr wenig ab. Für das Hauptoktaëder ist $a : c = 1 : 0,795$, der Endkantenwinkel $= 116^\circ 12'$, der Seitenkantenwinkel $= 96^\circ 44'$. Die Salze werden vom Wasser, auch beim Kochen, nicht zersetzt.

Kalium-Dithalliumbromid, aus $Tl Br$, Wasser, Brom und Bromkalium erhalten, bildet weniger gute, gelblich gefärbte Krystalle, gleich den vorigen, welche sich nicht genau messen lassen, doch aber regulär zu sein scheinen, was auch durch die Form der analogen Jodverbindung bestätigt wird. Sie sind $\left. \begin{matrix} 3 K Br \\ Tl Br_6 \end{matrix} \right\} + 3 aq$.

Kalium-Dithalliumjodid erhält man aus $Tl J$, Jod und einer Auflösung von Jodkalium. Schöne, stark glänzende, schwarze Krystalle, reguläre Oktaëder mit Würfelflächen. Sie sind roth durchscheinend und geben ein rothes Pulver. Ich fand sie $= \left. \begin{matrix} 3 K J \\ Tl J_6 \end{matrix} \right\} + 3 aq$.

Sie werden von Wasser unter Abscheidung von $Tl J$ und Jod theilweise zersetzt.

Das braune Sesquioxyd löst sich auch in Oxysäuren, wenngleich etwas schwer auf. Erwärmt man zu stark, so entwickelt sich Sauerstoff und es entsteht etwas Thalliumsalz. Diese Dithalliumsalze, die von Strecker u. A. untersucht sind, werden von Wasser leicht und vollständig zersetzt, und das abgeschiedene braune Oxyd ist, wie ich mich beim Sulfat überzeugt habe, kein basisches Salz.

Es ist mir nicht gelungen, das Sulfat und das Nitrat in bestimm- baren Krystallen zu erhalten, nur das Acetat, welches nach Willm ein basisches Salz wäre, habe ich messen können. Es sind farblose zweigliedrige Krystalle, die schon an der Luft sich bräunen. Doch verdienen diese Salze ein weiteres Studium.

Man kann wohl kaum anders, als das Thalliumatom (204) einwertig nehmen. Da aber die zwei Atome im Molekül der Dithallium-

verbindungen sechswerthig und doch offenbar unter sich verbunden sind, so würde hier das einzelne Atom als vierwerthig zu denken sein.

Wenn die spezifische Wärme nicht für $Tl = 204$ spräche, so würde die Isomorphie kein Hinderniss sein, die doppelte Zahl zu wählen, die monatomen Verbindungen, als $TlCl_2$, TlO , $H^2 TlO^2$, TlN^2O^6 u. s. w. zu betrachten, denn die isomorphe Vertretung eines zweiwerthigen Elementes durch 2 At. H oder eines anderen einwerthigen ist ein Factum. Erwägt man aber das Verhalten der Ueberjodsäure zu dem niederen Oxyd, und das des Wassers zu den Oxysalzen des höheren (Dithalliumsulfat und Dimangansulfat zeigen genau gleiches Verhalten), so reiht sich letzteres als Tl^2O^3 den übrigen R^2O^3 naturgemäss an, während es als TlO^3 abnorm wäre.

Die ausserordentlich mannigfachen Beziehungen des Thalliums zu den übrigen Elementen müssen noch vollständiger geprüft werden, vor allem wäre es wichtig, über die Molekulargrösse des Metalls und seiner Chloride etc. durch Bestimmung der Dampfdichte factische Aufschlüsse zu erlangen.

109. Victor Meyer: Zur Synthese aromatischer Säuren.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Vor Kurzem theilte ich der Chemischen Gesellschaft eine Methode zur Synthese aromatischer Säuren*) mit, welche auf dem Verhalten der aromatischen Sulfosäuren beim Schmelzen ihrer Kalisalze mit ameisensaurem Natron beruht. Ich zeigte, dass die Benzolsulfosäure auf diese Weise in Benzoessäure, die Sulfobenzoessäure in Isophthalsäure übergeführt wird und folgerte aus dem letzteren Umstande, dass die Stellung der Seitenketten in den Ortho-Derivaten der Benzoessäure 1,3, nicht aber, wie bisher angenommen wurde, 1,2 sei, und dass demnach die Glieder der Meta- (Salicyl-) Reihe, da die Para-Derivate bekanntlich die Stellung 1,4 haben, die Seitenketten in benachbarter Stellung enthalten müssen.

Bei der Wichtigkeit, welche dieser Frage besonders für die so häufig untersuchte Salicylsäure beigelegt werden muss, schien es geeignet, die benachbarte Stellung der Seitenketten in der Salicylsäure durch einen direkten Versuch zu beweisen. Da indessen die der Meta-Stellung entsprechende Modifikation der Sulfobenzoessäure nicht bekannt ist, so versuchte ich, die oben erwähnte Reaction des ameisensauren Natrons auch auf Chlorsubstitutionsprodukte auszudehnen. Indem ich das Kalisalz der Meta-Chlorbenzoessäure (Chlorsalicylsäure) mit ameisensaurem Natron schmolz, hoffte ich, das Chlor derselben durch die Carboxylgruppe ersetzen zu können, um auf diese Weise von der

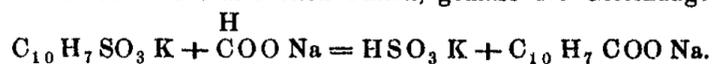
*) Diese Berichte III. 112.

Salicylsäure zur Phtalsäure zu gelangen. Wider Erwarten verlief indessen die Reaktion in einem durchaus andern Sinne. Das ameisensaure Natron, welches ja beim Erhitzen für sich Wasserstoff, neben oxalsaurem Salz, liefert,*) wirkt nur als Wasserstoffquelle und verwandelt die Chlorsalicylsäure ganz glatt in Benzoësäure. Da auch andere Versuche, das Chlor der Chlorsalicylsäure durch Carboxyl zu ersetzen, zu keinem Resultate führten, so habe ich jetzt Versuche zur Darstellung der Meta-Sulfobenzoësäure begonnen, von welcher ich erwarte, dass sie beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron Phtalsäure liefern werde.

Um die Allgemeinheit der oben erwähnten Methode für die Sulfosäuren zu prüfen, habe ich auch die Naphtalinsulfosäure (α Modification) mit ameisensaurem Natron behandelt und bin auf diese Weise, wie zu erwarten, zur Menaphtoxylsäure (α Naphtalincarbonsäure) gelangt.

Gleiche Theile α naphtalinsulfosauren Kali's und ameisensauren Natrons werden innig gemischt und unter Umrühren zusammengesmolzen. Es ist gut, das Schmelzen ziemlich lange fortzusetzen, bis die Masse ganz dunkel geworden ist und Naphtalindämpfe zu entweichen beginnen. Man löst in Wasser, säuert an und zieht die abgeschiedene Säure mit Aether aus; dieselbe ist mit theerartigen Nebenprodukten verunreinigt, von welchen sie durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und fällen mit Salzsäure, Kochen der ammoniakalischen Lösung mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Wasser bereit wird.

Die so erhaltene Säure krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadelchen und gleicht in allen Stücken völlig der Menaphtoxylsäure. Eine Verbrennung bestätigte die Formel $C_{11}H_8O_2$, der Schmelzpunkt lag bei 153° . Die Reaktion verläuft demnach in demselben Sinne, wie in den früher beschriebenen Fällen, gemäss der Gleichung:



Correspondenzen.

110. L. Schad, aus Warrington am 4. April 1870.

(Englische Patente.)

No. 1893. M. Olsson, Richmond Road: „Präservirung animalischer und vegetabilischer Substanzen.“ — Eine Mittheilung. — Datirt 21. Juni 1869.

Diese Erfindung besteht in der Anwendung von Boraxsäure zur Präservirung animalischer und vegetabilischer Substanzen.

*) Gütschow & Erlenmeyer, Erlenmeyer's org. Chem. S. 239.

No. 1948. W. H. Perkin, Sudburg: „Farbsubstanz.“ — Datirt 26. Juni 1869.

Der Erfinder benutzt die beim Erhitzen von Oxanthracen mit Schwefelsäure entstehende, in Wasser lösliche Verbindung, aus welcher er den Farbstoff durch Erhitzen mit kaustischem Kali oder Natron erhält.

No. 2077. J. Gessert, Elberfeld, Preussen: „Wiedergewinnung von Salpetersäure.“ — Datirt 10. Juli 1869.

Dies Patent bezieht sich auf die Ueberführung der aus den Schwefelsäurekammern entweichenden Salpetergase in Salpetersäure. Zu diesem Zweck oxydirt der Erfinder diese Gase mit Luft bei Gegenwart von Wasser.

No. 2102. W. R. Lake, Southamptonbuildings: „Fabrikation von Bleiweiss.“ — Eine Mittheilung. — Datirt 12. Juli 1869.

Gemahlener und gerösteter Bleiglanz mit dem gleichen Gewicht Kohle, am besten Anthracitpulver, gemischt, wird in einem Reductions- und Oxydationsofen erhitzt, wobei sich dicke weisse Dämpfe entwickeln. Letztere werden in einen Raum geleitet, in dem sich Muslinsäcke befinden oder man lässt das Bleiweiss in einer Reihe von Kammern sich absetzen, wie sie in der Kienruss- und Zinkweissfabrikation angewendet werden.

No. 2381. G. F. Ansell, Bernard Street: „Eisen und Stahl.“ — Datirt 9. August 1869.

Der Patentinhaber verwandelt Roheisen in Stahl oder Schmiedeeisen, indem er auf geschmolzenes Roheisen saures schwefelsaures Kali oder Natron einwirken lässt.

No. 2443. J. G. Dale und E. Milner, Warrington: „Bleiweiss.“ — Datirt 16. August 1869.

Dies Patent bezieht sich auf eine verbesserte Methode der Bleiweissdarstellung durch Einwirkung der sauren kohlen-sauren Alkalien auf Bleiglätte, Bleioxydhydrat oder unlösliche basische Bleisalze. Die Erfinder schlagen vor, ihren Process auf folgende Weise auszuführen: Bleiglätte, Bleioxydhydrat oder ein unlösliches basisches Bleisalz wird mit einem Aequivalent doppelt kohlen-sauren Natron gemischt und so viel Wasser hinzugefügt, dass das Ganze einen steifen Brei bildet. Diese Mischung wird in einer passenden Mühle gemahlen und die geeignete Consistenz der Masse durch zeitweiliges Zugiessen von Wasser regulirt, bis die Ueberführung der Bleiverbindungen in kohlen-saures Salz erfolgt ist. Das erhaltene Bleiweiss wird hierauf gut gewaschen und filtrirt; das kohlen-saure Natron enthaltende Wasch-

wasser wird auf doppelt kohlensaures Natron verarbeitet und zur Umwandlung neuer Mengen der erwähnten Bleiverbindungen in Bleiweiss benutzt.

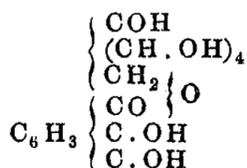
No. 2616. C. F. Claus, Middsboroughn - Fees: „Kohlensaures Natron.“ — Datirt 4. September 1869.

Diese Erfindung soll eine Verbesserung in der Darstellung von Soda — aus Schwefelnatrium durch Zersetzung mit Kohlensäure — bezwecken.

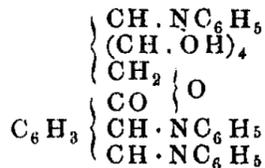
Der Patentinhaber benutzt die entweichenden Hochfengase zunächst zur Reduction der Mischung von Glaubersalz und Kohle, und lässt dabei nur so viel Luft zutreten, um den in den Gasen enthaltenen Kohlenstoff in Kohlensäure überzuführen. Die so erhaltene Kohlensäure dient in der zweiten Operation zur Zersetzung des Schwefelnatriums.

111. Ad. Lieben, aus Turin am 2. April.

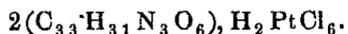
Hr. Schiff (Florenz) ist in der Fortsetzung seiner Arbeiten über Glucoside zu folgenden Resultaten gelangt: Krystallisirtes Aesculin $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$ verliert $1\frac{1}{2}H_2O$ bei 110° und den Rest beim Schmelzen. Die wahrscheinlichste Constitutionsformel scheint ihm



wonach die Verbindung als eine nicht gesättigte erscheint. An die Stelle der 6H der 6(OH) konnte er 6 Acetyle einführen. Unter der Einwirkung des Anilins treten 3 Anilinresidua C_6H_5N in das Aesculin ein, wobei die beiden Gruppen C.OH in die gesättigten Gruppen $C \begin{array}{l} O \\ H \end{array}$ übergehen. Es entsteht das Trianiläsculin

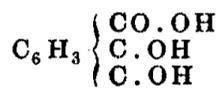


in welches nur noch 4 Acetyle eingeführt werden können. Dasselbe bildet ein Chloroplatinat von der Formel:

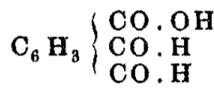


Auch bei der von Rochleder beobachteten Umwandlung des Aesculetins in als Aldehyd functionirendes Paraäsculetin unter dem

Einfluss alkalischer Bisulfide muss ein Uebergang der Gruppen C.OH in $C \begin{cases} O \\ H \end{cases}$ angenommen werden.

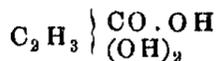


Aesculetin



Paraesculetin.

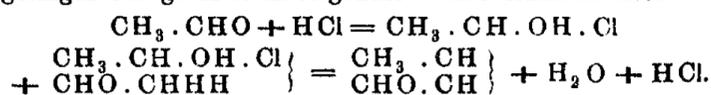
Die angeführte Formel des Aesculetins lässt auch dessen Spaltung in Ameisensäure und Protocatechusäure



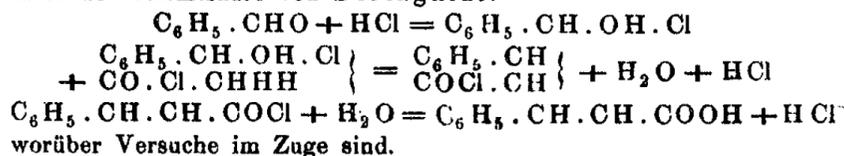
unter dem oxydirenden Einfluss schmelzenden Kalis verstehen. Der Verf. ist mit weiteren Versuchen über Aesculetin beschäftigt.

Hr. Amato aus Palermo, der gegenwärtig in Florenz thätig ist, hat seine früheren, in Gemeinschaft mit Hrn. Paterno ausgeführten Versuche über Einwirkung von Aethylidenchlorür auf Aldehyd wiederholt. Er hat sich überzeugt, wie man dies bereits durch Kekulé und durch Krämer und Pinner weiss, dass bei Anwendung reiner Materialien kein Crotonaldehyd entsteht. Das Aethylidenchlorür konnte völlig wiedergewonnen werden, selbst nachdem bis 160° erhitzt worden war.

Hr. Schiff knüpft daran die Bemerkung, dass sich die Wirkung der geringen Menge HCl in folgender Weise erklären lasse:

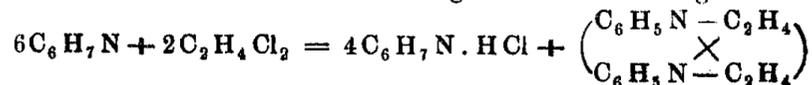


In dieselbe Reihe von Umsetzungen gehöre dann auch die Synthese der Zimmtsäure von Bertagnini:



worüber Versuche im Zuge sind.

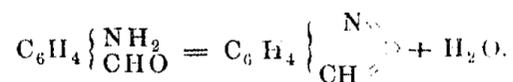
Hr. Schiff hat auch Aethylidenchlorür auf Anilin einwirken lassen. Die Einwirkung, die mit Aldehyd schon energisch bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, erfolgt mit Aethylidenchlorür erst oberhalb 150°. Sie verläuft vollständig nach der Gleichung:



Das Diäthylidendifenamin wurde in Chlorplatinat verwandelt und letzteres analysirt.

Derselbe Forscher ist endlich mit Versuchen beschäftigt, Nitrobenzaldehyd in Amidobenzaldehyd umzuwandeln, um zu sehen ob die beiden Gruppen NH₂ und COH sogleich unter Wasserelimination auf

einander einwirken, wodurch ein mit dem Benzouitryl isomerer Körper entstehen würde.



Hr. A. Cossa hat mir interessante Resultate mitgeteilt, die er in Verfolgung seiner in meinem letzten Briefe besprochenen Arbeit über Aluminium erhalten hat.

Das Aluminium schlägt Quecksilber aus einer Lösung von Jodquecksilber in Jodkalium nieder. Aluminiumblech, den Dämpfen von Quecksilberchlorid ausgesetzt, wird davon aufs heftigste angegriffen. Es entsteht wasserfreies Aluminiumchlorid, während Quecksilber frei wird; dabei entwickelt sich so viel Wärme, dass das im Ueberschuss angewandte Aluminium zu einer von bläulichem Lichtschein umgebenen, glühenden Metallkugel schmilzt. Ebenso verhält sich auch das Aluminium in Berührung mit geschmolzenem Chlorsilber, wobei durch die starke Wärmeentwicklung das frei gewordene Silber schmilzt. Beide Versuche lassen sich in Glasgefäßen ausführen und eignen sich dazu, in Vorlesungen gezeigt zu werden.

Das schon in meinem letzten Briefe erwähnte Aluminiumamalgam kann auf verschiedene Weise bereitet werden, z. B. durch Behandlung des Aluminiums mit Quecksilber, das etwas Natrium gelöst enthält, oder durch das electrolytische Verfahren von Joule (Journal of the Chem. Soc. I., 378). Die beste Methode besteht jedoch darin, die beiden Metalle in einer sauerstofffreien Atmosphäre zu erhitzen. Man bringt zu dem Zwecke dünnes Aluminiumblech zusammen mit trockenem Quecksilber in eine an einer Stelle verengte Glasröhre, durch welche man einen Strom von trockner Kohlensäure streichen lässt. Man erhitzt darauf, bis alles Aluminium in Lösung gegangen ist und schmilzt dann die Röhre an der ausgezogenen Stelle zu. Die Verengung der Glasröhre hat nebenbei auch den Zweck, das Aufsteigen des Aluminiums auf die Oberfläche des Quecksilbers zu verhindern.

Das Aluminiumamalgam wird von Luft und Wasser lebhafter als Natriumamalgam angegriffen. Wenn man einige Tropfen eines aluminiumarmen Amalgams an feuchter Luft liegen lässt, so bilden sich an der Oberfläche gelatinöse, opalisirende Auswüchse von reinem Aluminiumhydrat, die durch ihr Aussehen, wie durch ihre Bildungsweise, den Pharaoschlangen ähnlich sind. Einige dieser Auswüchse erreichten in zwei Tagen fast die Länge eines Decimeters. Das so erhaltene Aluminiumhydrat ist vollkommen löslich, sowohl in Alkalien, wie in Säuren.

Lässt man aluminiumarmes Amalgam statt mit feuchter Luft mit viel Wasser in Berührung, so sieht man nach zwei Tagen sich durchsichtige irisirende Blättchen von krystallinischer Beschaffenheit bilden,

die aus $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ bestehen. Diese Blättchen verlieren ihr Wasser in der Wärme, ohne ihr krystallinisches Ansehen zu ändern, und werden dann sehr schwer löslich in Alkalien und Säuren.

Hr. Cossa will noch Versuche über Anwendung von Aluminiumamalgam als Quelle nascirenden Wasserstoffs, sowie über Einwirkung von Aluminium auf die Jodüre der Alkoholradicale anstellen.

112. R. Gerstl, aus London am 16. April.

In der Chemical Society brachte Dr. Divers am 7. d. M. einen in einer frühern Sitzung angefangenen Vortrag „Ueber die Verbindungen der Kohlensäure mit Ammoniak und Wasser“ zu Ende. Es ist dies eine sehr erschöpfende Untersuchung, theilweise neu, theilweise Wiederholung der Arbeiten älterer Forscher, wie Black, Davy, Gay-Lussac, Rose und Andern. Der Verfasser zieht aus seinen mit grosser Sorgfalt geleiteten Experimenten den Schluss, dass die Kohlensäure eine vierbasische Säure sei, — ich glaube er schreibt ihre Formel so: $\text{C}_2\text{O}_6\text{H}_4$.

Dr. Gladstone las eine Mittheilung „Ueber die Refractions-Aequivalente der aromatischen Kohlenwasserstoffe und deren Abkömmlinge“. Sind die Refractionswerthe von Kohlenstoff, Wasserstoff u. s. w. bekannt, so kann das Refractions-Aequivalent einer aus diesen Elementen bestehenden Verbindung durch Berechnung gefunden werden. *) Allein diese ebenso schöne wie einfache Regel hat ihre Ausnahmen. Phenylsäure, Bittermandelöl, Salicylsäure, Benzoesäure, benzoësaures Methoxyd, und andere dieser Gruppe angehörige Substanzen; sodann Benzol, Toluol, Xylol, Cumol und die übrigen Glieder dieser Reihe; endlich Pyridin, Picolin, Chinolin, Anilin, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Naphtalin und beinahe alle Substitutionsprodukte dieser Verbindungen, können nicht unter die Regel gebracht werden; die Refractionswerthe, erhalten durch direktes Experiment, sind höher als die durch die Theorie erforderten Zahlen. Die Kohlenwasserstoffe selbst und deren Chlorsubstitutionsprodukte geben 6,0 mehr als bei Berechnung; die Stickstoff-Verbindungen und jene, die C_7 enthalten, haben Refractions-Aequivalente um etwa 8,0 höher als die Theorie erfordert. Die andern Stoffe haben noch höhere Aequivalente. Woran liegt nun diese Abweichung von den regelmässigen Refractionswerthen? Dr. Gladstone hält es für evident, dass diese Anomalie auf den Nucleus der Gruppe zu beziehen ist. Anfänglich vermuthete er, dass der Wasserstoff im Benzol und seinen Analogen einen höhern Refractions-Aequivalenten habe, als in der Mehrheit der organischen Verbindungen,

*) Siehe Correspondenz aus London in Nr. 5 dieser Ber.

dass in der That das Aequivalent nicht 1,3 sondern 3,5 wäre wie in den Wasserstoffsäuren der Halogene; aber Trichlorbenzol zeigte nahezu dasselbe Aequivalent wie Benzol, und Chlorhydranil, $C_6Cl_4O_2H_2$, in welchem die zwei Wasserstoffatome als nicht zum Nucleus gehörig betrachtet werden, gab gleichfalls Zahlen, die mit den erwarteten übereinstimmten. Dr. Gladstone ist nunmehr geneigt den Nucleus, Phenyl, C_6H_5 , als ein Ganzes anzusehen, das fähig ist eine verschiedene Werthigkeit anzunehmen in Bezug auf die Eigenheit das Licht zu brechen, gerade wie einige Elemente, z. B. Eisen oder Phosphor. Diese Fähigkeit wird nicht verändert, wenn ein oder mehrere Atome Wasserstoff im Nucleus durch Chlor, Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoffoxyd ersetzt werden. Allein sobald dieser Nucleus solche chemische Veränderungen erleidet, dass derselbe gänzlich aufgebrochen wird, so ändert sich auch dessen Verhältniss zum Lichte. Classifizirt man die Stoffe, welche die hier besprochene Ausnahme bilden, ihrer chemischen Natur nach, so ergeben sich gewisse Reihen in denen das Refractions-Aequivalent zunimmt mit dem Steigen des Verhältnisses vom Kohlenstoff zum Wasserstoff einer Verbindung, — doch will Dr. Gladstone in dieser Beziehung noch nichts Definitives aussprechen, sondern das Ergebniss seiner im Fortgange begriffenen Beobachtungen abwarten.

John Hunter, der die Naturforschere Expedition auf dem Schiffe „Porcupine“ mitgemacht, theilte weitere Analysen von Seewasser aus verschiedenen Länge- und Breitengraden des atlantischen Oceans mit. Wasser aus einer Tiefe von 12500 Fufs ist reicher an Kalk als eines aus geringern Tiefen. Der Gehalt an Chlor nimmt zu gegen die Oberfläche. Schlamm aus einer Tiefe von nahezu 15000 Fufs war folgendermassen zusammengesetzt:

Kieselsäure	23,36
kohlensaurer Kalk	61,34
Thonerde	5,31
Eisenoxyd	5,91
kohlensaure Magnesia	4,00
	<hr/> 99,92

Prof. How hatte ein Memoir übersendet, in welchem ein zum Speisen von Dampfkesseln verwendetes, in einem Kohlendistrikte von Nova Scotia vorkommendes Wasser ziemlich ausführlich behandelt ist. Das Bemerkenswertheste darin ist die Angabe, dass das Wasser freie Schwefelsäure enthält.

Bolas und Gloves theilten ihre Erfahrung über die vortheilhafteste Art, Brompikrin zu bereiten, mit. 4 Theile Aetzkalk werden mit 50 Theilen Wasser gemengt, in einen Glaskolben gebracht, und nach Abkühlen mit 6 Theilen Brom vermischt; bei letzterer Operation muss vermieden werden, dass der Inhalt des Kolbens sich nicht er-

hitze. Dem so erhaltenen Bromcalcium wird nun 1 Theil Pikrinsäure zugesetzt, die Mischung in ein Metallgefäß übertragen und einer raschen Destillation unterworfen. Das erste Viertel des Destillates enthält alles Brompikrin, welches nach mechanischer Trennung vom Wasser mittelst Chlorcalcium getrocknet wird. Die Ausbeute an Brompikrin nach dieser Methode beträgt etwa 48 pr. Cent. des angewendeten Broms, — die Theorie erfordert 50,8 pr. Cent. Brompikrin ist, wie bekannt, flüssig bei gewöhnlicher Temperatur; die Verfasser fanden, dass es bei mässiger Kälte zu prismatischen Krystallen erstarrt. Es zersetzt sich ungemein leicht während des Destillirens unter gewöhnlichem atmosphärischem Drucke, nicht aber so in luftverdünntem Raume. Von Schwefelsäure wird es in der Kälte nicht angegriffen. Mit Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether und Alkohol ist es mischbar in allen Proportionen. Es löst in geringem Masse Jod und Indigo. Sein lichtbrechendes Vermögen ist bedeutend.

Die Vorgenannten theilen ferner mit, dass es ihnen gelungen, durch Einwirkung von kräftigen bromirenden Agentien auf Brompikrin Tetrabromkohlenstoff, CBr_4 , zu erzeugen. Gleiches Resultat wurde erhalten durch Behandlung von Bromoform mit Schwefelkohlenstoff. Nähere Angaben über den neugewonnenen Körper werden demnächst gegeben werden.

In der Royal Society wurde eine Arbeit von Dr. Haughton über die Zusammensetzung einiger schottischer und irländischer Granite verlesen. Ich kann die längern analytischen Daten hier nicht wiedergeben, — wen dieselben interessiren, muss ich auf die Proc. of the Roy. Soc. verweisen.

Aus einem Briefe von Prof. Bastian an den Redacteur der „Times“ ersehe ich, dass Pasteur's Ansicht*), der zufolge eine Temperatur von 110° genügend ist, die Keime alles organischen Lebens zu tödten, eine unrichtige sei. Prof. Bastian beweist dies durch folgendes Experiment: Lösungen organischer Stoffe (nicht näher bezeichnet) wurden in Glasröhren, aus denen die Luft mittelst Sprengel's Luftpumpe entfernt worden war, und die sodann zugeschmolzen wurden, durch mehrere Stunden einer Temperatur von 148° bis 152° ausgesetzt. In den so behandelten Flüssigkeiten zeigten sich nach Verlauf von einigen Wochen lebendige Organismen neuer und höchst sonderbarer Art. Die zahlreichen Experimente wurden unter Prof. Frankland's Mitwirkung ausgeführt und werden in einer der nächsten Versammlungen der Royal Society zum Vortrage kommen.

*) Prof. Bastian's, nicht des Correspondenten Angabe.

Nekrologe.

August Friedrich Gustav Werther

wurde am 1. August 1815 als der zweite Sohn des gräflich Stolberg-Rosslaer Justizrathes Werther und dessen Gattin Auguste geb. Oehme zu Rossla in der goldenen Aue geboren. Sein erster Unterricht wurde ihm durch Hauslehrer zu Theil und besuchte er dann während sechs Monate die lateinische Schule des Waisenhauses zu Halle. Später besuchte er die Klosterschule zu Rossleben und das Gymnasium zu Nordhausen, von wo aus er i. J. 1833 die Universität Göttingen besuchte. Werther folgte seiner Neigung und dem Wunsche seiner Eltern in der Wahl seiner Studien; er studierte Theologie und Philosophie unter Lücke, Ewald, Wendt. In Halle setzte er in derselben Richtung seine Studien unter Wegscheider, Tholuck, Marks fort, um 1837 sein zweites und 1839 sein letztes theologisches Examen vor dem Consistorium zu Magdeburg zu absolviren.

Als vierundzwanzigjähriger wahlfähiger Predigtamtsandidat kehrte Werther in seine Heimath zurück, wo er wiederholt in der Kirche des Dorfes Thuringen in der Nähe des Gutes seiner Mutter predigte. Durch den Grafen zu Rossla begünstigt, der Patronatsherr über 23 Pfarrstellen ist, sollte Werther bald eine feste Ausstellung erhalten.

Um diese Zeit hielt der Bruder des verstorbenen Professor W., der Gerichtsassessor Werther, bekannt als Dichter, Vorträge über Naturwissenschaften; obgleich er dieselben mit Experimenten begleitete, war es doch die poetische Seite hauptsächlich, durch welche er auf seine Zuhörer wirkte. In W.'s Gemüth wurde durch dieselben ein vollständiger Umschwung bewirkt; in seiner Seele reifte es zum vollkommenen Bewusstsein, dass die Erforschung der Wahrheit und eine wahre Philosophie aus den Naturwissenschaften gewonnen werden könne, und dass in der Weitererforschung und Beobachtung der Naturgesetze der Bildungskeim für die kulturgeschichtliche Entwicklung des Menschengeschlechtes gelegen sei. Werther entschloss sich seinen alten Beruf aufzugeben und mit aller Kraft den Naturwissenschaften sich zuzuwenden. W.'s Mutter konnte diesen Entschluss nicht billigen, sie glaubte im Interesse ihres Sohnes sich demselben widersetzen zu müssen, und verweigerte die Mittel zum Studium. Werther's Neigung war so gross, dass er vor der materiellen Entbehrung nicht zurückschreckte, und so begab er sich ohne Mittel 1840 nach Berlin.

Hier verdiente er sich seinen Unterhalt, sein früheres Studium benutzend, durch Unterricht und Corrigiren von Büchern. 1841 wurde er, von Prof. Trommer empfohlen, in Mitscherlich's Haus auf-

genommen. Während er die Erziehung der Söhne leitete war ihm reiche Gelegenheit geboten, an Mitscherlich's Untersuchungen Theil zu nehmen und selber chemisch zu arbeiten. Im März 1843 wurde er in der philosophischen Facultät immatriculirt, um in demselben Jahre durch die Dissertation: *De tartratibus nonnullis atque uariatibus* zum Doctor promovirt. Von nun an wohnte er mit Roth, an dessen Untersuchungen er regen Antheil nahm, zusammen. Seine Anstellung an der Artillerieschule führte ihn zu den aus dieser Zeit stammenden Untersuchungen über Analysen von Schiesspulver*) und einigen im Auftrage gemachten Analysen. Für den Unterricht an der Artillerieschule schrieb er ein Lehrbuch der Chemie, welches noch heute im Gebrauch sich befindet. Neben diesen Untersuchungen und Arbeiten fand W. Zeit, seine Ideen in eigenen Untersuchungen niederzulegen; die Verbindung des Harnstoffs mit Salzen (*Erdmann's Journal XXXV. 1845*) erregte die besondere Aufmerksamkeit der Chemiker. 1853 erhielt W. einen Ruf an die Universität Königsberg als Professor der Chemie. Es wurden ihm die Mittel zum Bau eines Laboratoriums bewilligt, das er nach den neuesten Principien einrichtete und in welchem sich bald eine reiche Zahl von Schülern einfand. W. selber arbeitete in allen Zweigen der Chemie, während seine Schüler sich hauptsächlich der anorganischen Richtung zuwandten; und dieser verdankt die Wissenschaft eine Reihe schöner Untersuchungen, die Entdeckung der Metawolframsäure von C. Scheibler, die Untersuchungen von Cer- und Lanthan-Verbindungen von C. Czudnowitz stammen aus jener Zeit. Während W. selber mit grösstem Interesse die Arbeiten seiner Schüler leitete, verdanken eine grosse Zahl von Forschern aller Richtungen in Königsberg W.'s Liebenswürdigkeit Rath und Beistand, Mediciner, Physiker, Techniker holten bei W.'s vielseitigen Kenntnissen Rath, der mit einer bewunderungswürdigen Liebenswürdigkeit ertheilt wurde.

In literarischer Beziehung wurde seine Thätigkeit seit 1853 durch die Redaction des Journals für praktische Chemie in Anspruch genommen, in welchem von da ab alle seine Untersuchungen veröffentlicht wurden.

Während W. im Sommer 1869 schon Vorbereitungen für eine Reise getroffen hatte, deren Plan er stets so einzurichten wusste, dass sie neben einer Erholung ihm auch Befriedigung seines geognostischen Interesses gewährte, wurde er durch einen Typhus an das Krankenhause gefesselt, das er nicht mehr verlassen sollte.

Seit 1852 verheirathet, führte W. bis zu seinem Tode am 29. Juni 1869 die glücklichste Ehe. In seinem Hause versammelte er gern seine Schüler

*) Kritik der bisher angewandten Methoden f. d. quant. chem. Analysen des Schiesspulvers etc. *Arch. f. d. Off. d. Kgl. pr. Artillerie u. d. Ingenieur-Corps.*

um sich, für die er in späteren Jahren stets das grösste Interesse bewahrt hat, und die in ihm ein Vorbild finden mussten, mit Kraft gegen äusserlich ungünstige Verhältnisse zu kämpfen, um sich zu einer angesehenen wissenschaftlichen Laufbahn emporzuschwingen.

O. Liebreich.

Otto Linné Erdmann.

Seit lange hat der Tod in kurzer Zeit aus der Reihe der Chemiker nicht so viele Opfer gefordert, als im verflossenen Jahre 1869.— Nachdem wir das Ableben von Scherer in Würzburg, Werther in Königsberg und Graham in London zu beklagen gehabt haben, trauern wir auch um Otto Linné Erdmann.

Blicken wir zurück auf das Leben und Wirken dieses hochbegabten edlen Mannes, an welchem die Wissenschaft einen emsigen Forscher und Förderer, — seine zahlreichen Schüler einen ausgezeichneten, allverehrten Lehrer und treuen Berater, — die Universität eine hervorragende Celebrität, — Leipzig einen allgemein hochgeschätzten, verdienstvollen Bürger, — seine Freunde einen hochherzigen, edlen Menschen, — seine Familie ein geliebtes theures Haupt, — und an dem ich selbst einen vorzüglichen Collegen und lieben Freund verloren habe.

Otto Linné Erdmann wurde am 11. April 1804 zu Dresden geboren. Sein Vater, der Arzt und Amtsphysikus Carl Gottfried Erdmann, welchem Sachsen die Einführung der Schutzpockenimpfung verdankt, war ein grosser Freund der Naturwissenschaften, besonders der Botanik und wusste früh in dem Sohne die gleiche Neigung zu wecken. Der junge Namensvetter des berühmten schwedischen Botanikers beschäftigte sich daher während seiner Schulzeit eifrig mit Sammeln und Bestimmen der Pflanzen. Als er in seinem dreizehnten Jahre den Unterricht im Gymnasium mit der Lehre in einer Apotheke vertauschte, wandte er sich mit grosser Liebe der Chemie zu und experimentirte nach eigenem Gutdünken. Seinem Principale missfiel dies in hohem Maasse, und da Erdmann durch das anhaltende Stehen in der Apotheke sich ein Fussleiden zugezogen hatte, so verliess er nach zwei Jahren die Stellung, um sich von Neuem den Gymnasialstudien zu widmen und durch Privatunterricht für das Studium der Medicin vorzubereiten. Er begann dasselbe 1820 auf der bis vor einigen Jahren zu Dresden bestandenen medicinisch-chirurgischen Akademie und setzte es 1822 auf der Universität Leipzig fort, wo er bereits im folgenden Jahre das Baccalaureatsexamen glänzend bestand. Während dieser Zeit wurde in ihm, durch die anregenden Vorträge, welche der damalige Professor der Physik, Gilbert, über Chemie hielt, die alte Neigung zu dieser Wissenschaft mit doppelter Stärke

wieder erweckt, so dass er, als Gilbert 1824 starb, den Entschluss fasste, sich fortan ausschliesslich der Chemie zu widmen. Noch in demselben Jahre promovirte er; im folgenden habilitirte er sich und eröffnete seine Vorlesungen, die sich grosser Theilnahme der Studierenden zu erfreuen hatten. Im Jahre 1826 erlitt diese Thätigkeit eine Unterbrechung, indem äussere Verhältnisse ihn nöthigten, die Universität zu verlassen und die technische Leitung einer Nickelhütte am Harze zu übernehmen, doch gab er diese Stellung schon nach einem Jahre auf, um seine Docententhätigkeit in Leipzig wieder aufzunehmen.

Von diesem Moment an bis zu seinem Tode blieb seine Laufbahn mit der sächsischen Universität innig verbunden, und mehrere ehrenvolle Vocationen an andere Universitäten vermochten später nicht ihn Leipzig zu entziehen. Im Jahre 1827 wurde der erst 23jährige junge Mann ausserordentlicher Professor und drei Jahre darauf wurde ihm die neu geschaffene Professur für technische Chemie übertragen, welche er fast 40 Jahre inne hatte. Nur noch einmal unterbrach er seine Thätigkeit als akademischer Lehrer; im Jahre 1836 machte er eine längere wissenschaftliche Reise. Giessen, der Mittelpunkt des damaligen chemischen Lebens in Deutschland, und Paris waren die Orte, an denen er länger verweilte.

Inzwischen hatte sich das sächsische Cultusministerium überzeugt, dass die Errichtung eines neuen, allen Anforderungen der sich rasch entwickelnden Chemie entsprechenden Laboratoriums eine Nothwendigkeit sei und gab Erdmann nach seiner Rückkehr den Auftrag, den Plan hierzu zu entwerfen. Unter seiner Leitung wurde das Laboratorium in dem 1842 zu diesem Zwecke erbauten Friedericianum eingerichtet und erregte nach seiner Vollendung allgemeine Bewunderung. Das neue Institut war damals in jeder Beziehung musterhaft, und obgleich sich jetzt die Anforderungen so enorm gesteigert haben, so entspricht es, nachdem von Erdmann selbst fortwährend dem jeweiligen Stande der Wissenschaft entsprechende zeitgemässe Aenderungen getroffen wurden, noch vollkommen den heutigen Bedürfnissen. In diesem Laboratorium hat Erdmann mit Ausnahme seiner ersten Untersuchungen die grosse Zahl von Arbeiten ausgeführt, welche ihm für immer eine ehrenvolle Stellung in der Wissenschaft sichern.

Seine Laufbahn als chemischer Forscher eröffnete er mit einer Untersuchung, welche seiner kurzen technischen Thätigkeit in Hasselrode ihren Ursprung verdankt. Die Aufgabe, Nickel zu gewinnen und zu reinigen, hatte ihn an jenem Ort praktisch beschäftigt; nach Leipzig als Docent zurückgekehrt, bildet dasselbe Thema den Gegenstand seiner ersten Abhandlung, welche die Veranlassung zu seiner Ernennung zum ausserordentlichen Professor wurde. — Der interessanten Frage, ob durch Magnete eben so wie durch den elektrischen Strom chemische Zersetzungen bewirkt werden können, ist seine

zweite Arbeit gewidmet; er zeigte in einer ausführlichen Mittheilung, dass die älteren Versuche, welche für die chemische Wirkung der Magneta, angeführt wurden, auf Täuschungen beruhen, dass unter den Umständen, unter denen sie angestellt waren, keine Reaction auftritt. — Eine Reihe von Untersuchungen schliesst sich diesen ersten Publicationen an, welche dem Gebiete der unorganischen Chemie angehören und meist analytische Fragen betreffen oder im Zusammenhang mit der Mineralogie und Technologie stehen. Durch dieselben hat Erdmann die Chemie mit genauen Analysen einer grossen Anzahl von Erzen, Mineralien und Hüttenproducten bereichert. Die erhaltenen Resultate hier einzeln aufzuzählen, würde viel zu weit führen; auch von seinen späteren diesen Theil der Chemie betreffenden Untersuchungen sollen hier nur einige hervorgehoben werden.

Eine zweite und dritte Abhandlung über die Verbindungen des Nickels sind aus Erdmann's frühester Thätigkeit hier anzuführen. Diesen reiht sich dem Gegenstand nach seine letzte Arbeit (1866) an, der wir die Kenntniss eigenthümlicher Doppelsalze von salpetrigsau-rem Nickel- und Kobaltoxydul mit anderen salpetrigsau-rem Salzen verdanken. Das Studium desselben Metalls, welches den Gegenstand von Erdmann's erster Abhandlung ausmacht und den Grundstein zu seiner akademischen Laufbahn legte, bildet also auch den Schlussstein seiner wissenschaftlichen Thätigkeit.

Erdmann's bedeutendste Leistungen gehören aber zwei anderen Gebieten der Chemie an; erstens betreffen sie die Untersuchung organischer Verbindungen und zweitens die Bestimmung der Atomgewichte.

Ueberblicken wir seine Arbeiten über organische Körper, so treten uns in erster Linie die über Indigo entgegen. Angeregt durch die klassischen Untersuchungen Liebig's und Wöhlers über Harnsäure, unternahm Erdmann die Aufgabe, jenen Farbstoff in derselben gründlichen Weise experimentell zu studiren. Diese Aufgabe hat er, wie seine drei grossen Abhandlungen beweisen, aufs Vollkommenste gelöst. Indem er das Verhalten von Indigblau gegen Chlor und Brom untersuchte, entdeckte er zuerst Verbindungen, die sich vom Isatin, also von demjenigen Körper aus der Indigogruppe herleiten, welcher den Ausgangspunkt aller späteren Untersuchungen dieses Farbstoffs bildet. Nachdem er eine ganze Reihe gechlorter und gebromter Derivate des Isatins, der Isatinsäure und des Isatyds dargestellt hatte, gelang es ihm, gleichzeitig mit Laurent, diese Körper selbst zu erhalten. Ihm gebührt unbedingt das Verdienst, durch seine Arbeiten den Anstoss zu allen späteren Entdeckungen auf diesem Gebiete gegeben zu haben.

In seinen ersten Abhandlungen gelangte Erdmann, in Folge des damals noch zu hoch angenommenen Atomgewichts des Kohlenstoffs und des Umstandes, dass er bei der Analyse den Sauerstoff

nicht aus dem Kaliapparat vor dem Wägen verdrängte, nicht vom Anfang an zu den richtigen Formeln für die von ihm untersuchten Verbindungen. In hohem Maasse ist es aber anzuerkennen, dass er Laurent, welcher auf den Fehler seiner Formeln aufmerksam machte, sogleich beistimmte und durch neue Analysen seine älteren Angaben berichtigen half.

Dieselben Untersuchungen führten ihn auch zur Entdeckung des Chloranils und der Chloranilsäure; ihm verdanken wir daher die Aufindung derjenigen Verbindungen, welche in der Folge den Ausgangspunkt für die zu den Chinonen gehörenden Körper bildeten und die es möglich machten, die Constitution dieser Classe aufzuklären.

Dieser grössten Arbeit Erdmann's auf dem Gebiete der organischen Chemie reihen sich viele kleinere an, unter denen die über Euxanthbinsäure, Hämatoxylin und Mellithsäure hervorzuheben sind. Seine Untersuchungen über die letztere lehrten die erste und bis vor Kurzem einzige bekannte vierbasische organische Säure, die Pyromellithsäure, kennen.

Die auf Erdmann's Reise im Jahre 1836 angeknüpfte Bekanntschaft mit Marchand, welcher 1843 Professor in Halle geworden war, trug für die Chemie die schönsten Früchte, die wir jetzt ins Auge fassen wollen.

Zu den wichtigsten, aber auch den mühsamsten Aufgaben der Chemie gehören, seitdem Dalton seine Atomtheorie entwickelt hat, die Bestimmungen der relativen Atomzahlen. Dem erfolgreichen Streben, diese Fundamentalwerthe unserer Wissenschaft mit grösster Genauigkeit und Gewissenhaftigkeit festzustellen, verdanken die Arbeiten von Erdmann und Marchand ihre grosse Bedeutung. Es genügt anzuführen, dass wir alle die Zahlen, zu denen sie gelangten, noch heute benutzen, dass sie durch alle späteren Bestimmungen ohne Ausnahme bestätigt wurden, um ihren Werth zu charakterisiren.

Dumas und Stas hatten im Jahre 1841 gefunden, dass das bis dahin zu 76,43 angenommene Atomgewicht des Kohlenstoffs falsch ist, und aus ihren Versuchen die Zahl 75 hergeleitet. Berzelius adoptirte diese Aenderung nicht, sondern suchte durch neue Analysen die alte Annahme zu retten. Veranlasst durch diesen Streit und durch die grosse Wichtigkeit, welche seine Entscheidung besass, unternahmen es Erdmann und Marchand die Angaben der französischen Chemiker zu prüfen und zwar begannen sie ihre Untersuchung nicht ohne Zweifel an der Richtigkeit der neuen Zahl. Eine äusserst gewissenhafte und gründliche Wiederholung der Versuche von Dumas und Stas führte sie jedoch zu demselben Resultate, zu dem diese gelangt waren.

Durch Vergleichung der bei dieser Untersuchung gemachten Erfahrungen, mit den Grundlagen, aus welchen die bei weitem grösste

Mehrzahl der damals allgemein angenommenen Atomgewichtszahlen berechnet ist, kamen sie zur Ueberzeugung von der Nothwendigkeit einer gründlichen Revision aller Atomgewichte der einfachen Körper. Dieser Arbeit widmeten sie sich mit dem grössten Fleiss, bis der Tod Marchand's (1850) dem gemeinsamen Streben ein Ende setzte.

Gleichzeitig mit Dumas fanden sie für das Verhältniss der Atomgewichte von Wasserstoff zu Sauerstoff die Zahlen 1 zu 8 und für Calcium $\text{Ca} = 250$ ($\text{O} = 100$). Dann bestimmten sie die Atomgewichte von Kupfer, Quecksilber, Schwefel und Eisen, die vorher gleichfalls unrichtig bestimmt waren. Nicht ohne Kampf verliefen diese Untersuchungen. Berzelius sträubte sich die neuen Zahlen anzunehmen, weil sie mit seinen älteren Analysen nicht in Uebereinstimmung standen und für das von ihm heftig bekämpfte Proust'sche Gesetz neue Stützen lieferten; er sprach sich daher unbedingt gegen die von Erdmann und Marchand erhaltenen Zahlen aus. Diese sahen sich deshalb zu einer Erwiderung veranlasst, worin sie die Unhaltbarkeit der Einwürfe des berühmten schwedischen Chemikers darlegten. Für den unparteiisch Prüfenden bedurfte es aber derselben nicht, und es gelangten Erdmann und Marchand's Zahlen rasch zu allgemeiner Anerkennung.

An Erdmann's experimentelle Arbeiten reiht sich seine Thätigkeit als chemischer Schriftsteller an. Im Jahre 1828 veröffentlichte er sein *Lehrbuch der Chemie*, welches mit grossem Beifall aufgenommen wurde und bis 1851 vier Auflagen erlebte. Kurz darauf gründete er ein Journal für technische und ökonomische Chemie (18 Bände), dem sich 1834 das Journal für praktische Chemie anschloss, welches er anfangs allein, dann in Verbindung mit den Halle'schen Professoren, erst mit Schweigger-Seidel später mit Marchand herausgab, und seit 1853 in Gemeinschaft mit Werther in Königsberg redigirte. Seine Kenntnisse in der Technologie verwandte er zur Abfassung eines Grundrisses der Waarenkunde, welcher zuerst im Jahre 1834 erschien und von dem 1868 die sechste Auflage herauskam, was aufs Klarste die grosse Brauchbarkeit des Werkes beweist. — Besondere Erwähnung verdient noch eine im Jahre 1861 von ihm herausgegebene lichtvolle kleine Schrift „*Ueber das Studium der Chemie*“, dazu bestimmt, angehende junge Chemiker anzuregen, und denselben beim Beginn ihrer praktischen Studien als Führer zu dienen.

Um das Studium der Chemie hat sich Erdmann überhaupt während seiner langen Thätigkeit in hohem Maasse verdient gemacht; er wusste sich als Docent den allgemeinsten Beifall zu erringen. Sein Vortrag war klar, musterhaft elegant und durch gut gewählte und vortrefflich ausgeführte Experimente unterstützt. In seltner Weise besass er das Talent, auch ein Laienpublikum für die Ergebnisse seiner Wissenschaft zu interessiren, wie die von ihm mehrfach ge-

haltenen, stets von einem zahlreichen gewählten Publikum besuchten, im Andenken der gebildeten Leipziger wohl bewahrten Vorlesungen über seine Wissenschaft beweisen. Nicht minder erfolgreich wirkte er als Leiter des Laboratoriums; die ihn auszeichnende Genauigkeit und Gewissenhaftigkeit bei den praktischen Arbeiten verstand er auch auf seine Schüler zu übertragen, welche mit Recht besonders als Analytiker geschätzt und gesucht wurden und von denen Viele hervorragende Stellungen im wissenschaftlichen und technischen Leben einnehmen, so Knop und König in Leipzig, Wunder in Chemnitz, Rudolf Wagner in Würzburg, Ritthausen in Bonn, Hugo Müller in London, Emil Schmidt in Lüttich u. A. m.

Hier darf auch nicht unerwähnt bleiben, dass Erdmann Gerhardt's erster Lehrer war. In dem jungen Manne, welcher im Erdmann'schen Hause als Pensionär lebend, die Handelsschule in Leipzig besuchte, weckte er das Interesse für unsere Wissenschaft und stand ihm auch in persönlichen Angelegenheiten als treuer väterlicher Freund und Rathgeber zur Seite.

Wie er seine Stellung als Lehrer aufs Vollkommenste ausfüllte, so auch die Ehrenstellen, welche die Universität wiederholt ihm übertrug. Unter den schwierigen Verhältnissen der Jahre 1848 und 1849 gelang es ihm, als Rector magnificus sich im Ansehen zu erhalten und Vertrauen zu erwerben. Achtung und Liebe erntete er auch, als er noch zweimal dieses schwierige Amt verwaltete, zu dem ihn ebenso seine Charakterfestigkeit und Energie, wie seine Liebenswürdigkeit und seine wohlthuende Erscheinung befähigten.

Bei einem Manne von Erdmann's Vielseitigkeit und grosser Bildung darf ich nicht schliessen, ohne einen Blick auf seine Stellung im Leben und in der Gesellschaft zu werfen.

An allen Interessen seines Vaterlandes und der Stadt Leipzig nahm er den wärmsten Antheil und deshalb nahm er auch 1835 die Wahl in das Directorium der Leipzig-Dresdner-Eisenbahn-Gesellschaft an, für welche er bis ans Ende seines Lebens, zuletzt als Vorsitzender aufs Erfolgreichste thätig gewesen ist. Auch diese Stellung bot ihm Gelegenheit, seine chemischen Kenntnisse nutzbringend anzuwenden.

Die Leipzig-Dresdner-Eisenbahn, die erste grössere Locomotiveisenbahn in Deutschland, hatte wiederholt aber vergeblich versucht, an Stelle englischer Kokes, die nur einen geringen Rückstand liessen, sächsische anzuwenden. Alle Bemühungen scheiterten an dem grossen Gehalt der sächsischen Kohlen an erdigen Bestandtheilen und an dem Uebelstande, dass sie meist Schwefelkies beigemischt enthielten. Erdmann zeigte, dass sie brauchbar gemacht werden können, wenn man vor der Verkokung eine ihrem Aschengehalt angemessene Menge Kalkhydrat zusetzt. Der erhaltene Koke liefert eine Asche, welche

in der Hitze des Feuerraums schmilzt und abtropft. Zugleich wurde durch den Kalk der Schwefelgehalt unschädlich gemacht.

Seiner Vielseitigkeit, seiner Arbeitskraft und seinem humanen Charakter verdankt er ferner seine Wahl als Vorstand des Ausschusses der Leipziger Lebensversicherungsgesellschaft, seine Stellung als Vorsitzender der Gesellschaft Harmonie und des Leipziger Kunstvereins. Er war Alt- und Ehrenmeister der Freimaurerloge Apollo und stellvertretender Landesgrossmeister. In allen diesen Stellen wusste er sich allgemeine Anerkennung zu erringen. Er besass in seltenem Maasse das Talent, Gegensätze auszugleichen, schroff gegenüber stehende Parteien zu versöhnen. — Grossen Dank ist ihm das Kunstleben Leipzig's schuldig. Seine Wirksamkeit in dem Kunstverein war eine höchst segensreiche, sowohl bei der Behandlung geschäftlicher Gegenstände, als auch bei rein künstlerischen Fragen. Er selbst hat wiederholt die Kunst betreffende Vorträge gehalten, von denen einzelne, wie der „über den Begriff des Stils“, in der Europa abgedruckt wurden. Letzterem Blatt sandte er überhaupt zuweilen kleine Kunst und wissenschaftliche Gegenstände behandelnde Aufsätze zu. — Als Kirchenvorstand in St. Nicolai hatte er Gelegenheit, für den kirchlichen Fortschritt zu wirken. — Auch am politischen Leben hatte er sich betheiligt, schon 1837 vertrat er die Universität in der Ständeversammlung. Nie scheute er sich seine Meinung offen zu vertreten; er gehörte zu den Leipziger Professoren, welche den Beust'schen Verfassungsbruch nicht mit Zweckmässigkeitsgründen entschuldigten und sich der Wahl zum reactivirten Landtag enthielten.

Seine Verdienste um die Wissenschaft und um die Interessen des praktischen Lebens fanden verdiente Anerkennung durch Ernennungen zum Mitglied und Ehrenmitglied seitens der meisten deutschen und vieler ausländischer gelehrten Gesellschaften, so wie von der Grossherzogl. Badischen Regierung durch Verleihung des Ritterkreuzes zum Zähringer Löwen, von Seite der Königl. Sächsischen Krone durch Verleihung des Ritterkreuzes zum Albrechtsorden und des Charakters eines Geheimen Hofraths.

Erdmann's universelle Bildung und sein feiner Sinn für Kunst und Poesie machten ihn zu einem vortrefflichen Gesellschafter. Wer ihn näher kennen gelernt, wird mit Freude sich des Mannes erinnern, der es verstand, ein vielseitiges Wissen mit einer ungewöhnlichen Lebenswürdigkeit zu vereinen. — Erdmann lebte in glücklichster Ehe mit Clara Jungnickel aus Dresden, welche ihm am 12. December 1863 durch den Tod entrissen ward. Vier erwachsene Kinder, drei Söhne und eine Tochter, sowie 10 Enkel verehren in ihm den liebevollsten, treuesten und wohlwollendsten Vater und Grossvater, dessen wahrhaft zärtliche Liebe zu ihnen sie dankbar im Herzen tragen als

beste Mitgabe für ihr Leben, deren Glück er begründete und bis zum Brechen der Augen förderte mit allen seinen reichen Kräften.

Erdmann hat sich im Allgemeinen einer vortrefflichen Gesundheit zu erfreuen gehabt. Nur hielten ihn zeitweise rheumatische Schmerzen (Reste einer Kniegelenkentzündung) ans Zimmer gefesselt. — Als er im Sommer 1868 Karlsbad besuchte, erkrankte er daselbst nach kurzem Aufenthalte an Herzbeutel-Entzündung so heftig, dass er, schleunigst nach Leipzig zurückgekehrt, den Aerzten wenig Hoffnung auf Genesung übrig liess. Ganz unerwartet schnell trat aber Besserung ein, so dass er im folgenden Winter sich seinen Berufsgeschäften wieder unterziehen konnte, und im darauf folgenden Frühjahr vollkommen hergestellt schien.

Leider war diese Hoffnung nur von kurzer Dauer, denn schon im Juli 1869 trat die Krankheit mit erneuter Heftigkeit auf, und bald war alle Aussicht auf Wiederherstellung geschwunden. — Am 9. October wurde Erdmann, 65½ Jahr alt, von seinen Leiden durch den Tod erlöst.

H. Kolbe.

Nächste Sitzung: 25. April.

Berichtigungen.

In No. 5:

Seite 225 in der Anmerkung lies: 1869 statt 1868.

Seite 227 Zeile 17 lies: Alkohol statt Wasser.

In No. 6:

Seite 307 Zeile 6 von unten lies: Wölsendorf statt Wösendorf.

Seite 308 Zeile 6 von oben lies: Aconitum statt Aconitus.

Sitzung vom 25. April.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Nach erfolgter Genehmigung des Protokolls der letzten Sitzung werden zu auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft gewählt die Herren:

Osc. Born, Dr. phil., Elberfeld,
Th. Ernst, Dr. phil., Stassfurt,
A. Laubenheimer, Dr. phil., Assistent, Giessen,
Fr. Mohr, Medicinalrath und Professor, Bonn,
L. Mond, Farnworth bei Widnes (Lancashire),
A. Polstorf, Apotheker, Kreuznach,
V. Wartha, Professor, Ofen.

Mittheilungen.

113. G. Krämer und A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd. Ein neues Chloral.

(Aus dem Berliner Universitätslaboratorium LI; vorgelegt von Hrn. Krämer.)

Die Darstellung von reinem Aldehyd aus grossen Mengen von Rohmaterial, die in Folge unserer Untersuchung über die Destillationsproducte des Rohspiritus*) industriell betrieben wird, liefert dem Fabrikanten ein Product in die Hände, das vorläufig einer jeden Verwerthung unfähig zu sein scheint. Es sind dies die Rückstände, welche bei der Rectification des Aldehyds hinterbleiben und wesentlich aus Alkohol und Aldehyd bestehen, ausserdem jedoch noch geringe Mengen von Paraldehyd und die in unserer oben erwähnten Arbeit angeführten Stoffe enthalten. Selbst zum Verbrennen sind diese Rückstände nicht geeignet, weil sie dabei einen unerträglichen Geruch verbreiten. Es lag nun der Gedanke nahe, dieses ganz werthlose Product für die seit Anfang dieses Jahres so schwunghaft betriebene Chloralfabrikation zu verwenden, vorausgesetzt, dass die darin enthaltenen bedeutenden Mengen von Aldehyd die Reinheit des zu erzielenden Chlorals nicht beeinträchtigten. Die geringen Beimengungen der anderen Stoffe konnten alsdann unberücksichtigt bleiben. Erwägt man die bekannte Theorie der Entstehung des Chlorals aus dem Alkohol, so durfte eine Beimengung von Aldehyd im Alkohol nicht nur nichts schaden, sondern musste sogar an der Bildung des Chlorals theilnehmen. Diese

*) Krämer und Pinner, Berichte 1869, S. 401, und 1870, S. 75.

Auffassung steht freilich nicht im Einklange mit einer von Hrn. Wurtz vor längerer Zeit publicirten Untersuchung.*) Hr. Wurtz hat nämlich überschüssigen Aldehyd auf Chlor, das sich in einem Ballon befand, einwirken lassen und als Product der Einwirkung Chloracetyl, dann aber einen zweiten Körper erhalten, dessen empirische Zusammensetzung $C_4H_7ClO_2$ ist. Hiernach bildet also die Gruppe COH in CH_3COH den Angriffspunkt für das Chlor. Allein da es nicht gelingt, das letzte Atom Wasserstoff im Chloral, dessen Constitution unzweifelhaft CCl_3COH ist, durch Chlor zu ersetzen, selbst nicht durch Destillation mit Antimonpentachlorid, so schien es gerechtfertigt, uns bei dem Versuche von Wurtz nicht zu beruhigen. Zudem hat Wurtz seine Untersuchung offenbar nur in der Absicht ausgeführt, die Nichtbildung von Chloral aus Aldehyd zu constatiren. Merkwürdig bleibt es immerhin, dass der Aldehyd, welcher wie kaum ein zweiter Körper nach den verschiedensten Richtungen hin studirt worden ist, in der bezeichneten Richtung nicht weiter untersucht wurde, obwohl die Entstehung von Chloracetyl mit anderen jetzt bekannten Thatsachen nicht in Uebereinstimmung zu bringen ist.

Wir haben unsere Versuche folgendermaassen angestellt:

In einen in einer Kältemischung stehenden Kolben, welcher etwa 100 Gramm Aldehyd enthielt, wurde trockenes Chlor in langsamem Strom eingeleitet. Mit dem Kolben war ein Rückflusskühler verbunden, mit dessen oberem Ende ein Absorptionsapparat für die entweichenden Gase in Verbindung stand. Nach einigen Augenblicken war eine nicht unerhebliche Menge von Metaldehyd auskrystallirt, der bei späteren Operationen gesammelt wurde. Bei fortdauernder Einwirkung des Chlors löste sich der Metaldehyd wieder auf und bald darauf trübte sich die Anfangs wasserhelle Flüssigkeit. Es begann nun sehr bald die Entwicklung von Salzsäure, während keine Spur von Chlor unabsorbirt entwich. Nach 24 Stunden unausgesetzten Einleitens von Chlor, wobei der Kolben in einem Wasserbade nach und nach bis schliesslich auf 100° erwärmt wurde, war endlich die Einwirkung vollendet und das Chlor wurde nicht mehr von der inzwischen eine dickliche Consistenz zeigenden Flüssigkeit aufgenommen. Bei dem Erwärmen ist die grösste Vorsicht anzuwenden. Da die erste Einwirkung des Chlors auf den Aldehyd schon an und für sich von starker Wärmeentbindung begleitet ist, so hat man darauf zu achten, nicht zu frühzeitig von Aussen her noch Wärme zuzuführen. Es ist uns einigemal vorgekommen, dass der grössere Theil des Aldehyds verkohlte und selbst bei grosser Vorsicht gelingt es doch nur selten, ein hellfarbenedes Product zu erzielen. Gewöhnlich ist dasselbe mehr oder weniger dunkelbraun gefärbt. Dass dies immer auf Kosten

*) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. CII, 93

der Substanz geschieht, beweist das Entweichen einer geringen Menge eines Gases, welches unabsorbirt das vorgelegte Wasser passirt und wahrscheinlich Kohlensäure ist. Bei Anwendung eines Pfundes Aldehyd brauchten wir etwa vier Tage, um die Absorption des Chlors zu Ende zu führen.

Für alle späteren, in grösserem Maassstabe ausgeführten Operationen haben wir uns des Aldehyds bedient, der unter dem Namen absoluter Aldehyd in der Schering'schen Fabrik zu haben ist. Er enthält gewöhnlich geringe Mengen Alkohol und Paraldehyd, ist aber zur Darstellung der nachfolgend beschriebenen Körper vollkommen rein genug. Paraldehyd selbst ist ein vorzügliches Material dazu, weil bei der Einwirkung des Chlors eine weit geringere Erhitzung eintritt, daher ein einfaches Wasserbad schon zum Köhlen genügt. Was die Ausscheidung des Metaldehyds betrifft, so müssen wir es dahingestellt sein lassen, ob er durch die Reaction erzeugt worden ist, oder in unserem Aldehyd gelöst war und durch das eintretende Chlor unlöslich wurde. Wir erhielten davon etwa $\frac{1}{2}$ Gramm von 100 Gramm Aldehyd. Der von uns für den ersten Versuch benutzte reine Aldehyd war nicht aus Aldehydammoniak, sondern einfach durch Fractioniren des käuflichen Aldehyds gewonnen worden. Er siedete bei 21—22° und seine Reinheit wurde ausserdem durch eine Dampfdichtebestimmung controllirt. In einer späteren Mittheilung über Metaldehyd gedenken wir auf diese Verhältnisse näher einzugehen.

Ueber der nach dem Erkalten kaum noch flüssigen Masse, deren Menge etwa das Doppelte des angewandten Aldehyds betrug, war fast immer eine Schicht einer leichteren Flüssigkeit abgelagert, welche indessen nur schwer zu trennen war. Sie bestand im Wesentlichen aus einer gesättigten Lösung von Salzsäure in Wasser neben einer gewissen Menge des Hauptproducts selbst, das darin nicht unlöslich ist. Unterwirft man das erhaltene Product der Destillation, so steigt das Thermometer sehr bald auf 90° und darüber und erst bei 100° gehen erhebliche Mengen über. Die grösste Menge destillirt zwischen 160—180°. Bei 200° ist die Destillation beendet und der bedeutende Rückstand von Kohle zeugt davon, dass die erhaltenen Körper nicht ganz ohne Zersetzung destillirbar sind. Ein niedrig siedendes Product, wie es etwa dem Chloracetyl, dessen Siedepunkt bei 55° liegt, entspräche, und das bekanntlich Wurtz angiebt, bei Einwirkung eines Ueberschusses von Aldehyd auf Chlor erhalten zu haben, haben wir nicht gefunden. Das Abspalten von Wasser bei der Reaction macht an und für sich die Gegenwart von Chloracetyl unwahrscheinlich. Wurtz schliesst auf die Bildung von Chloracetyl nur aus dem ihm gelungenen Nachweis von Essigsäure und der Gegenwart des nach der Formel $C_4 H_7 Cl O_2$ zusammengesetzten Körpers. Man sieht auf den ersten Blick, dass dieser Körper als aus $CH_2 Cl COH + CH_3 COH$

zusammengesetzt aufgefasst werden kann. Die Gegenwart der Essigsäure aber lässt sich einfach durch die Oxydation des überschüssigen Aldehyds erklären, und diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit dadurch, dass Wurtz das mit Wasser versetzte Destillationsproduct mit Silberoxyd digerirte und so Silberacetat erhielt.

Neues Chloral.

Die Reinigung der durch die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd erhaltenen Producte kann durch Fractioniren geschehen, wobei jedoch absolut reine Körper kaum zu erzielen sind, oder dadurch, dass man das Rohproduct mit concentrirter Schwefelsäure schüttelt und die obere Schicht für sich fractionirt. Bei dem letzteren Verfahren werden freilich beträchtliche Mengen zerstört, namentlich wenn man, was meistens der Fall ist, die dicke braune Flüssigkeit von der Schwefelsäure durch Abheben nicht trennen kann und so genöthigt ist, die ganze Masse zu destilliren. Nach wenigen fractionirten Destillationen siedet die Hauptmenge des Productes bei 163° — 165° .

Das so erhaltene Product bildet eine farblose ölige Flüssigkeit, welche mit grosser Begierde Wasser anzieht. Setzt man zu derselben einige Tropfen Wasser, so mischt sie sich nicht damit, rührt man aber stark um, so tritt sehr bald Erwärmung ein und das Gemisch erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Mit Alkohol verbindet sich die Flüssigkeit ebenfalls unter Erwärmen. Durch alle diese Eigenschaften charakterisirt sich dieser neue Körper als ein Chloral. Seine Zusammensetzung wurde gefunden:

C =	27.28	27.56	26.98
H =	2.82	3.07	2.49
Cl =	61.11	60.4	

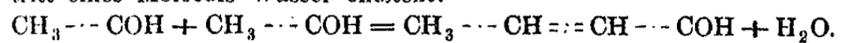
Seine Dampfdichte ergab sich zu 86.01.

Aus diesen Zahlen lässt sich sowohl die Formel des Crotonchlorals als auch des Butylchlorals ableiten.

Theorie für Crotonchloral	Butylchloral
$C_4 H_3 Cl_3 O$	$C_4 H_5 Cl_3 O$
C = 27.66	27.35
H = 1.71	2.85
Cl = 61.38	60.68
Dichte = 86.75	87.75

Der von uns gefundene Wasserstoffgehalt entspricht mehr dem von dem Butylchloral verlangten Werthe. Wir sind gleichwohl, indem wir die Ergebnisse der Untersuchung im Ganzen überblicken, geneigt, den Körper für Crotonchloral zu halten, wollen aber die Frage noch offen lassen, bis weitere Versuche, die im Augenblicke noch im Gange sind, eine endgültige Entscheidung an die Hand geben. Die Bildung des Crotonchlorals lässt sich leicht erklären. Schon im Jahre 1867

hat Baeyer*), gestützt auf die Beobachtung Chiozza's, dass Salzsäure ein Gemenge von Bittermandelöl und Aldehyd in Zimmtaldehyd zu verwandeln im Stande ist, eine Reihe von Speculationen über die Condensation des Aldehyds unter Wasseraustritt veröffentlicht und dort auch den Lieben'schen Aldehydäther besprochen, und darauf hingewiesen, dass derselbe nicht, wie es Lieben annimmt, durch die Formel $C_2H_3 \text{---} O \text{---} C_2H_3$ ausgedrückt werden dürfe, sondern als ein mit seinen vier Kohlenstoffatomen zusammenhängender Körper betrachtet werden müsse. Eine bestimmte Ansicht über seine innere Constitution spricht Hr. Baeyer an dieser Stelle nicht aus. In neuester Zeit ist die Natur dieses Körpers durch die schönen Versuche Kekulé's vollkommen aufgeklärt und derselbe als Crotonaldehyd erkannt worden, welcher durch Condensation zweier Molecüle Aldehyd unter Austritt eines Molecüls Wasser entsteht:



Diese Condensation erfolgt, wenn Substanzen, welche Neigung Wasser anzuziehen besitzen, auf den Aldehyd einwirken. Zu diesen Wasser entziehenden Agentien gehört nun Salzsäure. Bei der Behandlung des Aldehyds mit Chlor wirkt dasselbe offenbar zuerst substituierend auf den Aldehyd ein, es entsteht dadurch Salzsäure, welche den unangegriffenen Aldehyd zu Crotonaldehyd condensirt, und dieser ist es, welcher durch das neu hinzutretende Chlor in das eben beschriebene Chlorproduct umgewandelt wird. Ob der Aldehyd als solcher in Chloral umgewandelt werden kann, ob also unter unseren Producten auch gewöhnliches Chloral sich befindet, wagen wir noch nicht mit Bestimmtheit zu entscheiden. Bei der Analyse der bei 100° siedenden Antheile haben wir Zahlen gefunden, die allerdings darauf hindeuten, andererseits spricht die Ausbeute an Crotonchloralhydrat, welches wir bei der directen Verarbeitung daraus erzielen, dafür, dass, wenn gewöhnliches Chloral zugegen sein sollte, dies doch nur in sehr untergeordnetem Grade der Fall sein kann. Jedenfalls sind stets geringe Mengen niedriger gechlorter Aldehyde zugegen, wie dies ja bei der Darstellung des gewöhnlichen Chlorals auch der Fall ist, und diese sind es, wie es scheint, welche nur durch Behandlung mit Schwefelsäure vollständig entfernt werden können.

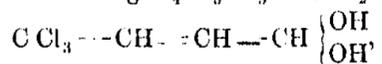
Chloralhydrat.

Es ist schon oben erwähnt worden, dass sich das Crotonchloral mit Wasser, wenn auch nicht so schnell wie das gewöhnliche Chloral, verbindet und ein festes Hydrat liefert. Mit grosser Leichtigkeit lässt sich dies Hydrat aus Wasser umkrystallisiren oder noch besser mit Wasserdämpfen überdestilliren, da es ausserordentlich flüchtig ist. Selbst

*) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. Suppl. V. 81.

mit grossen Mengen Wassers erhitzt, destillirt es mit den ersten Antheilen über. Aus Wasser unkrystallisirt bildet es blendend weisse, seideglänzende, sehr dünne Blättchen, die einen Ueberschuss von Wasser hartnäckig zurückhalten. Dieser Umstand, verbunden mit der ausserordentlichen Flüchtigkeit machen es schwer, gut stimmende Zahlen zu erhalten.

Es hat die Zusammensetzung $C_4 H_3 Cl_3 O + H_2 O$ oder



Theorie	Versuch
C = 25,06	24,84
H = 2,61	3,70
Cl = 55,60	54,80

aber auch hier hat der Versuch denselben Ueberschuss von Wasserstoff geliefert, welchen die Analyse des Chlorals selber zeigt.

Das Crotonchloralhydrat ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich. In Alkohol dagegen löst es sich mit grösster Leichtigkeit und krystallisirt aus demselben unverändert heraus. Seine Dämpfe greifen die Schleimbäute, namentlich aber die Augen heftig an und es ist daher die grösste Vorsicht anzuempfehlen. Es schmilzt bei 78°.

Chlorid.

Wird das Hydrat oder das Crotonchloral selbst mit verdünnter Kalilauge versetzt, so tritt unter Erwärmung Zersetzung ein. Am Boden des Gefässes lagert sich eine schwere ölige Flüssigkeit ab, von eigenthümlichem Geruch, die man am besten durch Destillation von der Lauge trennt. Nach der Analogie der Zersetzung des gewöhnlichen Chlorals durch Kalilauge in Chloroform und Ameisensäure:

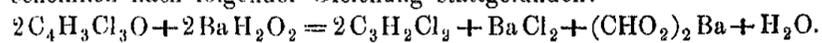


hatten wir gehofft, aus dem Crotonchloral nach der Gleichung:



das Allylchloroform darstellen zu können. Und in der That scheint sich auch im ersten Augenblick ein solcher Körper zu bilden, der sich jedoch sofort weiter zersetzt. Untersucht man die von dem Oel getrennte Lauge, so findet man neben Ameisensäure immer reichliche Mengen von Salzsäure. Letztere war sogar nachzuweisen, wenn man durch Abkühlen jede Erwärmung bei der Reaction vermied. Um die Quantität der gebildeten Salzsäure zu bestimmen, behandelten wir eine gewogene Menge reinen Hydrats mit einer der obigen Zersetzungs-gleichung entsprechenden Menge Baryhydrats. Bei der Destillation gingen grosse Mengen unzersetzten Hydrats über und es bedurfte eines erneuerten Zusatzes derselben Menge Baryhydrats, um die Zersetzung zu vervollständigen. Nachdem das Oel abdestillirt war, wurde aus der Lauge der Baryt mit Schwefelsäure entfernt und die Flüssig-

keit auf Salzsäure und Ameisensäure geprüft. Von beiden waren reichliche Mengen nachzuweisen. Die Zersetzung hatte daher wahrscheinlich nach folgender Gleichung stattgefunden:



Diese Auffassung wird durch die Ergebnisse einiger Bestimmungen des Chlors in dem neugebildeten Product:

Theorie	Versuch
65,1	64,2 64,5

und einige Dampfdichtebestimmungen:

Theorie	Versuch
54,5	55,6 56,4

sehr unterstützt. Die grosse Veränderlichkeit des Körpers wird allerdings der Erlangung guter Zahlen sehr hinderlich sein. Vollkommen trocken siedet er bei 79—80° und ist frei von jeder Spur Salzsäure, aber schon nach kurzer Zeit spaltet er Salzsäure ab und es entsteht eine nach Phosgen riechende Substanz. Brom löst er in grosser Menge auf, ohne sich zu färben. Das erhaltene Product ist eine farblose, schwere ölige Flüssigkeit, die bei etwa 190° nicht ganz ohne Zersetzung siedet.

Bei den bisher noch nicht zu einem befriedigenden Abschluss gekommenen Beobachtungen enthalten wir uns jeder Speculation über die Constitution des Chlorids sowohl als des aus ihm entstehenden erwähnten Bromproducts.

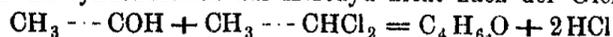
Säure aus dem neuen Chloral.

Dass wir es in der That mit einem echten Chloral zu thun haben, beweist auch die Veränderung, welche rauchende Salpetersäure auf den Körper ausübt. Sowie durch dieses Oxydationsmittel aus dem gewöhnlichen Chloral Trichloressigsäure erhalten wird, so gelingt es, aus dem Crotonchloral die Trichlorcrotonsäure darzustellen. Lässt man das Crotonchloral mit etwa 2 Theilen rauchender Salpetersäure, in welcher es sich mit Leichtigkeit auflöst, über Nacht stehen, so wird der Aldehyd in die entsprechende Säure übergeführt. Man destillirt die überschüssige Salpetersäure ab und erhält dann einen bei 234—236° siedenden Körper, der allmählig krystallinisch erstarrt. Zu seiner Darstellung ist es nicht nöthig, das reine Crotonchloral zu nehmen, es genügen die bei der Darstellung des reinen Chlorals erhaltenen Zwischenproducte. Zuweilen zeigt die Trichlorcrotonsäure nur geringe Neigung zum Krystallisiren. Während die bei einer Darstellung gewonnene Säure schon nach mehreren Stunden erstarrte, wurde die bei einer anderen Operation erhaltene noch nach mehreren Tagen nicht fest. Sie liefert zum Theil schön krystallisirende Salze, z. B. mit Kali, die wir jedoch nicht weiter untersucht haben. Sie löst sich

in vielem Wasser auf. Die Analysen führen, unter dem oben erwähnten Vorbehalt, zu der Formel $C_4H_3Cl_3O_2$.

Theorie	Versuch
C = 25,33	25,32
H = 1,58	2,51
Cl = 56,20	56,30

Schliesslich sei es uns erlaubt, noch einmal auf einen Gegenstand zurückzukommen, der in letzter Zeit öfters zu Discussionen Veranlassung gegeben hat. Wir hatten in der oben citirten Untersuchung über Rohspiritus vorübergehend erwähnt, dass die von den Herren Paterno und Amato angegebene Bildung von Crotonaldehyd bei der Einwirkung von Aethylidenchlorid auf Aldehyd nicht nach der Gleichung:



erfolge, sondern dass das Chloräthyliden dabei unverändert bleibe. Kurz darauf veröffentlichte Kekulé seine in derselben Richtung angestellten Versuche, deren Ergebniss mit unseren Angaben insofern nicht übereinstimmen, als danach bei dem Erhitzen von reinem Chloräthyliden mit Aldehyd auf 140° überhaupt kein Crotonaldehyd entstehen sollte. Wir haben in Folge dessen unsere Versuche wiederholt und sind dahei zu folgenden Resultaten gelangt:

Digerirt man Chloräthyliden mit Aldehyd 12 Stunden lang bei $130 - 140^\circ$, so erhält man jedesmal geringe Mengen von Crotonaldehyd, ohne dass nach der Reaction eine Spur Salzsäure nachzuweisen wäre. Zugleich ist häufig Metaldehyd in reichlicher Menge auskrystallisirt, und es scheint alsdann die Menge des gebildeten Crotonaldehyds beträchtlicher zu sein. Steigert man die Temperatur auf 180° , so wird das Chloräthyliden zersetzt, nach der Reaction ist Salzsäure vorhanden und nun hat sich natürlich eine weit beträchtlichere Menge von Crotonaldehyd gebildet, aber es ist höchst wahrscheinlich, dass dann die Condensation des Aldehyds beim Crotonaldehyd nicht stehen bleibt. In zahlreichen Versuchen siedete der Röhreninhalt bis 160° und darüber. Wir haben diese Reaction nicht weiter verfolgt, weil Hr. Kekulé mit den Condensationsproducten des Aldehyds eingehend beschäftigt ist.

114. Fr. Rüdorff: Ueber die Bestimmung des Eisessigs.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die zur Bestimmung des Essigs und besonders der hochconcentrirten Säure des s. g. Eisessigs gewöhnlich angewandte Methode: Titiren einer abgewogenen Menge durch Normalnatronlösung kann wegen des nicht scharf zu beobachtenden Ueberganges der zugesetzten Lackmustinktur aus Roth in Blau auf einen nur sehr geringen Grad von Genauigkeit Anspruch machen. Im Folgenden theile ich eine

andere Bestimmungsmethode mit, welche an Leichtigkeit der Ausführung und Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lassen möchte. Dieselbe besteht in der Bestimmung der Erstarrungstemperatur dieser Flüssigkeit.

Der im Handel vorkommende Eisessig ist durchweg mit Wasser verunreinigt, und um den Einfluss zu zeigen, welchen ein geringer Wassergehalt auf das Erstarren der Essigsäure ausübt, war es zunächst nöthig, mir von Wasser völlig freie Essigsäure zu verschaffen. Zu dem Ende wurde käuflicher Eisessig — dessen Erstarrungstemperatur bei verschiedenen Proben zwischen -7° und $+14^{\circ}$ lag — zum Erstarren gebracht und so lange in einem kühlen Raum stehen gelassen, bis etwa $\frac{3}{4}$ der Flüssigkeit fest geworden war. Durch Umkehren des geöffneten Gefässes tropfte der flüssige Theil ab. Der fest gewordene Theil wurde wieder geschmolzen, abgekühlt, zum theilweisen Erstarren gebracht, das Flüssiggebliebene durch Abtropfen entfernt und mit dieser Operation so lange fortgeföhren, bis die Erstarrungstemperatur der Flüssigkeit eine constante geworden war. Es stieg nämlich die Erstarrungstemperatur nach dem jedesmaligen Abtropfen, und folgende Zahlen mögen die Steigerung im Erstarrungspunkt bei einer so behandelten Probe (etwa 2 Pfd.) Eisessig veranschaulichen: 12,5, 15,1, 16,1, 16,4, 16,65, 16,7, 16,7, 16,7, 16,7 $^{\circ}$ C.

Es ist hierbei am zweckmässigsten, wenn man die Flüssigkeit, in welcher sich etwas feste Essigsäure ausgeschieden hat, während einer Nacht in einem Raume ruhig stehen lässt, dessen Temperatur wenige Grade unter dem Erstarrungspunkt der Flüssigkeit liegt. Dann scheidet sich die Säure in blättrigen Massen aus, aus welchen das Flüssiggebliebene leichter abfließt, als wenn man die Flüssigkeit durch starkes Abkühlen rasch zu einer compacten Masse erstarren lässt. Das Abfließende ist eine wasserreichere Essigsäure, als das Zurückbleibende. Der Schmelzpunkt der auf diese Weise erhaltenen Säure liegt also bei 16,7 $^{\circ}$ C. und der Siedepunkt derselben war unter normalem Luftdruck 117,8 $^{\circ}$ C. Dieselbe lässt sich bei langsamem Abkühlen bis auf die Temperatur von 10 bis 8 $^{\circ}$ bringen, ohne selbst beim Schütteln zu erstarren. Dieses erfolgt aber sofort, wenn man in die unter 16,7 $^{\circ}$ abgekühlte Flüssigkeit ein Körnchen der festen Säure wirft, wobei die Temperatur dann auf 16,7 $^{\circ}$ steigt. Bringt man die erstarrte Säure durch Eintauchen des Gefässes in Wasser von etwa 25 $^{\circ}$ zum langsamen Schmelzen, so zeigt das eingesenkte Thermometer so lange die Temperatur von 16,7 $^{\circ}$, als noch eine beträchtliche Menge fester Substanz vorhanden ist, so dass also Schmelz- und Erstarrungspunkt bei ein und derselben Temperatur liegen.

Von dieser Essigsäure wurden 100 Gewichtstheile mit einer bestimmten Menge Wasser vermischt und der Erstarrungspunkt dieser Mischungen ermittelt. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden,

dass die Gemische zweier Flüssigkeiten nicht als solche erstarren, sondern dass nur der eine Bestandtheil, hier Essigsäure, fest wird, während das Wasser flüssig bleibt. Es verhält sich die wasserhaltige Essigsäure von hoher Concentration in dieser Beziehung ähnlich wie die Salzlösungen, aus welchen, wie ich früher*) gezeigt habe, beim Gefrieren derselben nur Wasser erstarrt. Da aber durch das Festwerden einer grossen Menge Essigsäure das Verhältniss zwischen Wasser und Säure sich ändern würde, so ist bei der Bestimmung des Erstarrungspunktes dafür zu sorgen, dass sich nur wenig Essigsäure ausscheidet. Dieses geschieht am sichersten dadurch, dass man die Flüssigkeit etwa 1° unter die annähernd bestimmte Erstarrungstemperatur abkühlt, durch Einwerfen eines Körnchens fester Säure und Umrühren mit einem empfindlichen Thermometer die Ausscheidung von Essigsäure bewirkt. Die Temperatur steigt dann bis zum Erstarrungspunkt der Mischung. Stellt man mit derselben Mischung mehrere Versuche hintereinander an, so erhält man Zahlen, welche unter sich um höchstens $0,1^{\circ}$ abweichen. Die Resultate einiger Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

100 Gewichtsth. Essigsäure sind vermischt mit:	100 Gewichtsth. Mischung enthalten:	Erstarrungs- Temperatur.
0,0 Wasser	0,0 Wasser	+ 16,7 ^o C.
0,5 -	0,497 -	15,65 -
1,0 -	0,990 -	14,8 -
1,5 -	1,477 -	14,0 -
2,0 -	1,961 -	13,25 -
3,0 -	2,912 -	11,95 -
4,0 -	3,846 -	10,5 -
5,0 -	4,761 -	9,4 -
6,0 -	5,660 -	8,2 -
7,0 -	6,542 -	7,1 -
8,0 -	7,407 -	6,25 -
9,0 -	8,257 -	5,3 -
10,0 -	9,090 -	4,3 -
11,0 -	9,910 -	3,6 -
12,0 -	10,774 -	2,7 -
15,0 -	13,043 -	- 0,2 -
18,0 -	15,324 -	2,6 -
21,0 -	17,355 -	5,1 -
24,0 -	19,354 -	7,4 -

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass man namentlich in der hochconcentrirten Essigsäure mit voller Sicherheit das Wasser bis auf

*) Pogg. Ann. 116. Bd., 55. S.

1,0 pCt. bestimmen kann, eine Genauigkeit, welche sich wohl auf keine andere Weise erreichen lässt.

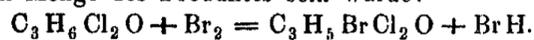
Wie Wasser wirken noch einige andere Substanzen erniedrigend auf den Erstarrungspunkt der Essigsäure ein, so z. B. Schwefelsäure, Alkohol und einige Salze, welche sich in der Säure auflösen. Aus einem Gemenge von 100 Theilen Essigsäure und 0,5 Theilen Schwefelsäure wird die Essigsäure bei 16,4°, von 100 Essigsäure und 1,8 Alkohol bei 15,25° fest. Die Wirkung des Wassers kann indessen durch einen Zusatz von Schwefelsäure zum Theil wieder aufgehoben werden. Setzt man zu 100 Theilen Essigsäure 10 Theile Wasser, so scheidet sich bei 4,3° Essigsäure aus, fügt man hierzu 2 Theile Schwefelsäure, so findet das Erstarren bei 5,8° und aus einer Mischung von 100 Theilen Essigsäure, 10 Theilen Wasser und 20 Theilen Schwefelsäure bei 10,7° statt.

Das Erstarren der reinen Essigsäure lässt sich selbst im Sommer mit voller Sicherheit zeigen. Man kühlt dieselbe durch Einstellen in kaltes Wasser bis etwa 10 oder 12° ab, wirft ein Stückchen fester Säure hinein und schüttelt. Die Flüssigkeit erstarrt sofort. Die kleine Menge der festen Säure verschafft man sich sehr leicht, wenn man einige Tropfen der flüssigen Säure in ein Reagensglas bringt und mit demselben eine Mischung von kaltem Wasser mit Salmiak, salpetersaurem Ammon oder Rhodankalium umrührt. Die hierbei entstehende niedrige Temperatur bringt die Säure unfehlbar zum Erstarren.

115. L. Carius: Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin.

(Eingegangen am 16. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Als Produkt dieser Reaction habe ich früher*) eine Flüssigkeit erhalten, die nach ihrem Chlor- und Bromgehalt die Zusammensetzung $C_3H_5BrCl_2O$ besass, so dass die Reaction in Uebereinstimmung mit der relativen Menge des Produktes sein würde:



Eine weitere Reinigung liessen die mir bekannten Eigenschaften nicht zu; als sich daher später durch die Versuche von Wolff und von Claus (ibid. 146, 244) zeigte, dass dem durch Zersetzung dieses Körpers mit Bariumhydrat erhaltenen rohen Propylphycit stets Säuren beigemischt seien, sprach ich die Vermuthung (ibid. 147, 120) aus, dass, unter Umständen wenigstens, die Reaction von Brom auf Dichlorhydrin complicirter verlaufe und die dann entstehenden weiteren Produkte die Veranlassung zur Bildung jener Säuren geben möchten.

*) Liebig's Annalen 134, 76.

während Claus angab, die Säure des rohen Propylphycites sei Glycerinsäure und erststehe erst durch Oxydation des von ihm für Glycerinsäure-Aldehyd gehaltenen sogenannten Propylphycites. Da ich aber nie Glycerinsäure erhalten konnte, so habe ich nach dem Erscheinen der ausführlichen Mittheilung von Claus*) die Reaction von Neuem untersucht und meine Ansicht über die gemengte Natur des sogenannten gebromten Dichlorhydrins bestätigt gefunden, wenn auch nicht in der erwarteten Weise. Dasselbe enthält: unverändertes Dichlorhydrin, nachweisbar durch Bildung von Biacetin u. A., den Körper $C_3H_5BrCl_2O$ (noch nicht sicher rein erhalten) und eine Verbindung $C_3H_2Cl_2Br_2O$.

Entgegen der Angabe von Wolff habe ich keinen Unterschied in der Art der Produkte nachweisen können, wenn Brom und Dichlorhydrin ohne oder mit Wasser erhitzt wurden; ihr Mengenverhältniss aber schwankt scheinbar mit der angewandten Temperatur, so dass bei raschem Erhitzen mehr (bis zu $\frac{1}{3}$ des Dichlorhydrins) der Verbindung $C_3H_2Cl_2Br_2O$ entsteht. — Es ist gewiss eine bemerkenswerthe Thatsache, dass hier durch Einwirkung von Brom auf eine Glycerinverbindung, zumal bei so grossem Ueberschuss von Dichlorhydrin ($C_3H_6Cl_2O : Br_2$) in einfacher Reaction ein Derivat des Acetons, $C_3H_2Cl_2Br_2O$, entsteht. Dass die Menge des Rohproduktes dem aus obiger Gleichung zu erwartenden nahe gleich kommt, erklärt sich wohl durch die Annahme, dass ein Theil des absorbirt bleibenden Bromwasserstoffs nicht durch Einleiten von Kohlensäure, sondern erst durch Waschen mit Wasser entfernt werden kann. — Ich führe noch an, dass bei Vergrösserung der Menge des Broms wohl mehr $C_3H_2Cl_2Br_2O$, aber auch noch ein weiterer bromreicherer Körper entsteht.

Dichlordibromaceton, $C_3H_2Cl_2Br_2O$.

Schüttelt man das durch Waschen mit Wasser von Bromwasserstoff befreite Produkt bei etwa 0^0 mit Wasser, so entsteht eine reichliche Ausscheidung der Krystallwasser-Verbindung dieses Körpers, die, abfiltrirt, gepresst und aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt, rein erhalten wird. (Dieselbe Substanz ist in nicht reinem Zustande schon von Wolff erhalten und als Bromdichlorhydrin, $C_3H_5BrCl_2O + OH_2$, beschrieben.)

Durch Entwässern der reinen Krystallwasserverbindung erhält man eine farblose, spec. schwere, auch bei -10^0 nicht erstarrende Flüssigkeit, deren Dampf die Augen stark angreift und die nicht unzersetzt destillirt.

*) Liebig's Annalen 153, 110.

Die Analyse ergab:

	Mittel	berechnet für $C_3H_2Cl_2Br_2O$
Kohlenstoff	12,39	12,63,
Wasserstoff	0,91	0,70,
$(Cl_2 + Br_2)$	80,77	81,06,
Sauerstoff	—	5,61.
		100,00.

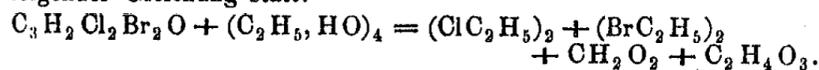
Die Krystallwasserbindung des Dichlordibromacetons, $C_3H_2Cl_2Br_2O + (OH_2)_4$, entsteht aus der reinen Substanz schon an der Luft und beim Mischen mit Wasser unter beträchtlicher Erwärmung. Aus ihrer Lösung in Alkohol wird sie durch Wasser als blendend weisse Krystallschuppen oder auch in grösseren Krystallen erhalten. Die Krystalle verlieren erst über Schwefelsäure ihr Krystallwasser oder durch Schmelzen, wo sie bei 49 bis 50°.5 zwei Flüssigkeitsschichten bilden.

Die Analyse der bei 10 bis 12° lufttrockenen Substanz gab:

	Mittel	berechnet für $C_3H_2Cl_2Br_2O + (OH_2)_4$
Kohlenstoff	9,72	10,07,
Wasserstoff	2,95	2,81,
$(Cl_2 + Br_2)^*$	64,61	64,71,
Sauerstoff	—	22,41.
		100,00.

Die directe Krystallwasserbestimmung ergab 20,04 pCt., berechnet 20,17 pCt.

Ueber die chemischen Eigenschaften der Verbindung führe ich an, dass sie durch Wasser, Alkohol und sehr leicht durch Alkalien, und zwar wesentlich in gleicher Weise zersetzt wird. Die Zersetzung durch Alkohol ist bei etwa 160° vollständig und sehr einfach; ihre Produkte sind neben Chlor- und Bromäthyl Ameisensäure und Glycolsäure und Spuren von Kohlensäure, Essigsäure und einem ätherartigen, chlorhaltigen Körper; also findet die Reaction wesentlich nach folgender Gleichung statt:



Die Zersetzung durch Bariumhydrat findet bei verdünnten Lösungen ebenfalls vorzugsweise dieser Gleichung analog statt; man erhält Chlor- und Brom-Barium, ameisensaures und glycolsaures Salz, ausserdem aber reichlicher kohlensaures und essigsaures Salz, deren Bildung sich in folgender Weise erklären lässt:

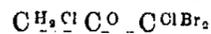
*) Hatte bei der Darstellung der Bromwasserstoff länger einwirken können, so entsteht reichlich Chlorwasserstoff und die Verbindung besitzt bei übrigens gleichem Verhalten relativ etwas grösseren Bromgehalt.

$C_3H_2Cl_2Br_2O + (OH)_3 = (ClH)_2 + (BrH)_2 + CO_2 + C_2H_4O_2$.
 Endlich treten hier, besonders in concentrirter Lösung, die Bildung von Oxalsäure und einer, die Krystallisation des glycolsauren Salzes verhindernden, amorphen Substanz ein.

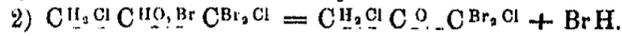
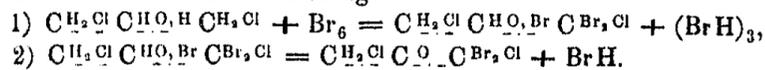
Ich füge hinzu, dass die genannten Zersetzungsprodukte leicht und sicher nachgewiesen und besonders auch die Glycolsäure in reichlicher Menge dargestellt und mit der bekannten identisch gefunden wurde.

Die Verbindung liefert mit Jodwasserstoff, wie es scheint, wieder Dichlorhydrin und ist unter Umständen auch eines einfachen Austausches ihres Chlors und Broms fähig; die Untersuchung wird im hiesigen chemischen Institute fortgesetzt.

Die mitgetheilten Eigenschaften der Verbindung $C_3H_2Cl_2Br_2O$ lassen wohl kaum einen Zweifel, dass sie ein den besonders von Städeler untersuchten, mehrfach gechlorten Acetonen analoges Derivat des Acetons ist. Ihre Constitution kann darnach sein:



und ihre wahrscheinliche Bildung:



Weitere Versuche werden darüber noch entscheiden.

Im Anschluss an Obiges hebe ich nun noch hervor, dass durch Zerlegung des, wie jetzt nachgewiesen, gemengten Produktes aus Brom und Dichlorhydrin, jedenfalls auch Gemenge erhalten werden müssen. Der von mir dargestellte sogenannte Propylphycit u. a. sind daher nicht sicher reine Verbindungen und die Natur der wahrscheinlichen Beimengungen erklärt, weshalb die Analyse darüber nicht leicht entscheiden kann. Ich bin daher mit eingehender Untersuchung dieser Körper beschäftigt und kann wenigstens Das schon jetzt constatiren, dass die bei Zerlegung mit Bariumhydrat auftretenden Säuren keine andere, als die oben nachgewiesenen sind, von denen der rohe sogenannte Propylphycit besonders die Glycolsäure enthält.*) Glycerinsäure oder deren Aldehyd, $C_3H_6O_3$, deren Vorhandensein Claus wiederholt behauptet, habe ich nie nachweisen können. Enthält der rohe Propylphycit reichlich Glycerin beigemischt, so muss durch Oxydation mit Salpetersäure allerdings Glycerinsäure entstehen.

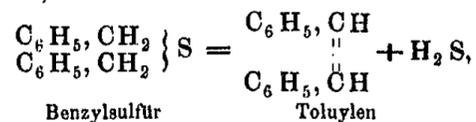
*) Glycolsäure und Ameisensäure bilden sich auch reichlich beim Erhitzen mit Alkohol.

116. H. Limpricht: Ueber das Toluylenoxyd.

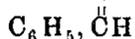
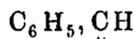
(Eingegangen am 19. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In Gemeinschaft mit Schwanert habe ich eine Untersuchung des Toluylenoxyds $C_{14}H_{12}O$ ausgeführt, desselben Körpers, welchen schon Zinin aus dem Benzoin oder Chlorobenzil mittelst Zink und Salzsäure darstellte und Desoxybenzoin nannte. Durch die nähere Bekanntschaft mit dieser, sowie mit mehreren andern Verbindungen der Toluylengruppe, sind wir genöthigt, unsre frühere Ansicht von der Constitution dieser Verbindungen zu modificiren und den von Städeler*) vorgeschlagenen Formeln den Vorzug zu geben.

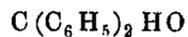
Geht man von der Entstehung des Toluylens, z. B. beim Erhitzen des Benzylsulfürs, aus:



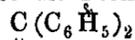
so ergibt sich als einfachste Formel des Toluylens



und alle Toluylenverbindungen, die wir bisher untersucht hatten, liessen sich ungezwungen auf diese Formel zurückführen. Dieses ist aber nicht mehr der Fall mit der Benzilsäure; man muss in ihr die beiden Atome Phenyl an ein und dasselbe Atom C angelagert annehmen:

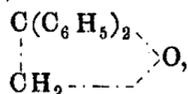


und consequenter Weise diese Umformung auf alle Glieder der Gruppe ausdehnen, dem Toluylen also die Formel



beilegen.

Das Toluylenoxyd,



kann aus dem Benzoin durch Erhitzen mit Zinkstaub erhalten werden, wobei jedoch zugleich Toluylen auftritt. Allein zur Darstellung grösserer Mengen eignet sich am besten das gebromte Toluylen, $C_{14}H_{11}Br$, welches beim Erhitzen mit Wasser auf 180° Toluylenoxyd und Bromwasserstoff liefert. Mit dem Toluylenoxyd isomere Verbindungen werden beim Kochen der beiden Modifikationen des

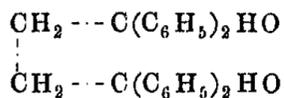
*) Annalen 151, 45.

Toluylenalkohols mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen, von welchen die eine bei 132° schmelzende, glasglänzende Nadeln, die andere ein Oel bildet, während das Toluylenoxyd aus bei 54° schmelzenden Tafeln besteht.

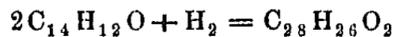
Wird dem Toluylenoxyd der Sauerstoff durch Erhitzen mit Zinkstaub entzogen, so entsteht Toluylen, $C_{14}H_{12}$. Auch Jodwasserstoffsäure erzeugt bei 180° dieselbe Verbindung, verwandelt sie aber bei längerer Einwirkung in Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$.

Durch Aufnahme von Wasserstoff wird das Toluylenoxyd in eine Verbindung $C_{28}H_{26}O_2$, darauf in $C_{14}H_{14}O$ übergeführt. Diese Reaction lässt sich mit Zink und Salzsäure, weit besser aber mit Natriumamalgam, bewerkstelligen.

Die Verbindung

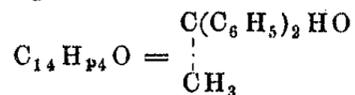


bildet bei 156° schmelzende, kleine, glasglänzende Nadeln, die nach der Gleichung

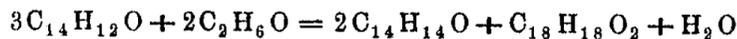


entstehen.

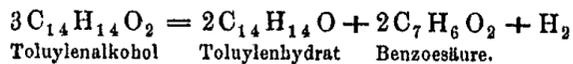
Die Verbindung



welche wir Toluylenhydrat nennen, entsteht aus dem Toluylenoxyd ausser auf die angegebene Weise auch beim Erhitzen desselben mit weingeistigem Kali auf 150°, wobei eine Zersetzung, entsprechend der Gleichung

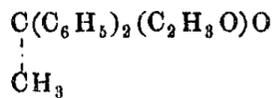


vor sich geht. — Ferner liefert der Toluylenalkohol diese Verbindung, wenn er mit weingeistigem Kali erhitzt wird:



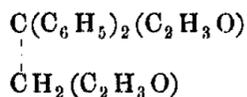
Das Toluylenhydrat bildet lange feine Nadeln, die sich sehr leicht in Weingeist und Aether lösen und bei 62° schmelzen. Bei gelindem Erwärmen mit Salpetersäure liefert es wieder Toluylenoxyd. Unter Einfluss verschiedener Reagentien geht es durch Abgabe von Wasser in Toluylen über. Wenn es mit verdünnter Schwefelsäure gekocht oder mit weingeistigem Kali auf 170° oder mit überschüssigem Chlor-

acetyl auf 150° erhitzt wird. Mit Chloracetyl sehr gelinde erwärmt, entsteht eine Acetylverbindung,



die ein vollkommen farbloses, nicht krystallisirendes Oel ist.

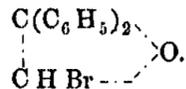
Die gleichzeitig mit dem Toluylenhydrat beim Erhitzen des Toluylenoxyds mit weingeistigem Kali entstehende Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ krystallisirt in feinen, bei 100° schmelzenden Nadeln, löst sich in weingeistigem Kali und wird daraus nicht durch Wasser, wohl aber durch Säuren gefällt, und verwandelt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Erhitzen auf 180° mit concentrirter Salzsäure in bei 132° schmelzende Krystalle von gleicher Zusammensetzung. Die Constitution dieser Verbindung haben wir noch nicht feststellen können, halten indessen eine der Formel



entsprechende für möglich.

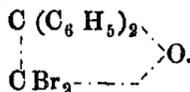
Brom bildet mit dem Toluylenoxyd zwei Verbindungen:

Gebromtes Toluylenoxyd



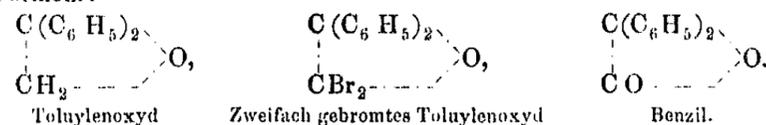
Bei 50° schmelzende, warzenförmige, weisse Krystalle, welche das Brom vollständig abgeben beim Erhitzen mit Wasser auf 160° oder mit weingeistigem Kali auf 150°, beim Digeriren der weingeistigen Lösung mit Natriumamalgam und beim Vermischen der weingeistigen Lösung mit Silberlösung.

Zweifach gebromtes Toluylenoxyd

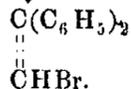


Bei 110 bis 112° schmelzende, solide, vollkommen weisse Prismen, die das Analogon des aus Benzil und Phosphorchlorid entstehenden Chlorobenzils sind. Wie dieses, giebt es Benzil, wenn die weingeistige Lösung mit Silberlösung zerfällt oder wenn es mit Wasser auf 160° erhitzt wird, und Toluylenoxyd, wenn die weingeistige Lösung mit Zink und Salzsäure behandelt wird. Die Beziehung zwischen Toluylenoxyd, zweifach gebromten Toluylenoxyd (oder Chlorobenzil)

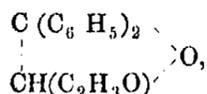
und Benzil ergibt sich leicht aus der Vergleichung ihrer rationellen Formeln:



Der von Zinin aus dem Toluylenoxyd mit Phosphorchlorid dargestellten Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}$ entspricht das schon früher von uns beschriebene gebromte Toluylen



Letzteres haben wir diesen Winter bei starker Kälte in bei 25° schmelzenden Krystallen gewonnen. Beim Erhitzen auf 140° mit essigsaurem Silber und Eisessig entsteht daraus eine ölförmige Acetylverbindung



die bei Destillation unter Luftdruck unter Bildung von Toluylen, bei der Destillation im Vacuum unter Bildung von Toluylenoxyd sich zersetzt, mit Wasser bei 200° Toluylenoxyd und Essigsäure, und mit weingeistigem Kali gekocht Essigsäure, Tolan, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, in Wasser liefert. Greifswald, 18. April 1870.

117. H. Topsöe: Ueber die Darstellung der wässrigen Bromwasserstoffsäure.*)

(Eingegangen am 20. April. Verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Wegen der grossen Heftigkeit, mit welcher Brom auf Phosphor einwirkt, hat man sich in den letzten Jahren bei der Darstellung der Bromwasserstoffsäure bemüht, die Anwendung des Phosphors ganz zu vermeiden — wie bei Mène's und Gladstone's Methoden — oder man hat wie Kekulé die Heftigkeit der Reaction durch Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff sehr vermindert.

Die ursprünglich zur Darstellung der gasförmigen Säure angewandte Methode lässt sich indessen vortheilhaft auch zur Darstellung ihrer wässrigen Lösung in beliebig grossen Quantitäten benutzen, wenn man nur statt des gemeinen Phosphors den amorphen anwendet und das Brom nach und nach in die Mischung von Phosphor und Wasser tröpfeln lässt. Zu diesem Zwecke wird der Phosphor in einem Kolben

*) Aus Tidsskrift for Physik og Chemie VIII. 65. 1869.

mit Wasser übergossen, während man einen Scheidetrichter, welcher in der Mündung durch einen Korkpropfen angebracht wird, mit dem Brom auffüllt. Durch ein zweifach gebogenes Glasrohr wird der Kolben mit einem zur Hälfte mit Wasser angefüllten, aus drei Kugeln bestehenden Absorptionsapparate verbunden, welcher nicht allein als Sicherheitsventil, sondern auch dazu dient, die bei einem nicht hinlänglich regulirten Zuflusse des Broms in grosser Menge sich entwickelnden Bromwasserstoffdämpfe zu verdichten.

Das Brom lässt man tropfenweise aus dem Scheidetrichter fließen, indem jeder Tropfen anfangs eine kleine von einer Lichterscheinung begleitete Verpuffung verursacht. Wenn aber nach einiger Zeit eine gewisse Menge Bromwasserstoff gebildet worden ist, werden die Tropfen von der Flüssigkeit aufgenommen und der Phosphor wirkt alsdann ziemlich ruhig auf die Lösung des Broms in der nunmehr hervorgebrachten Bromwasserstoffsäure. Im Verlaufe des Processes erhitzt sich die Mischung von selbst und erst wenn alles Brom hinzugesetzt ist, muss man die Einwirkung des Phosphors durch Erhitzen des Kolbens in einem Sandbade und durch Umschütteln der Mischung vervollständigen. Während dieser Erhitzung sieht man bisweilen, wenn das Brom gegen den Schluss der Reaction zu schnell zugesetzt worden ist und die Mischung nicht hinlänglich ungeschüttelt wird, dass der Phosphor plötzlich mit Heftigkeit auf das in der Flüssigkeit gelöste Brom einwirkt und im Verlaufe einiger Secunden die Flüssigkeit vollständig entfärbt. Diese von einer heftigen Dampfentwicklung begleitete Reaction verursacht indessen keinen Verlust, wenn die drei Kugeln der Vorlage nur hinlänglich gross sind, und die kann jedenfalls durch stetiges Umschütteln der Mischung vermieden werden.

Die Einwirkung des Phosphors auf das Brom und das Wasser lässt sich, wie bekannt, durch die Formel $P + 5Br + 4H^2O = 5HBr + PO^4H^3$ ausdrücken, welche 1 Theil Phosphor auf 13 Theile Brom erfordert. Die Wassermenge, welche angewandt werden muss, um eine Säure zu geben, welche unverändert bei constanter Siedetemperatur überdestillirt, beträgt ungefähr 16,5 Theile, indem ein Molecül Bromwasserstoff in dieser Säure in 4,8 Molecülen Wasser gelöst ist. Diese Wassermenge, welche indessen, wenn man nicht mit grosser Vorsicht arbeitet, leicht einen beträchtlichen Verlust veranlassen kann, kann man zweckmässig etwas vergrössern, wie man auch eine etwas grössere Quantität Phosphor, als die berechnete, anwenden muss, um den Process etwas zu beschleunigen. Die Verhältnisse, welche ich durch eine grosse Anzahl von Versuchen als zweckmässig gefunden habe, sind:

1 Theil amorphen Phosphors, 10 Theile Brom und 15 Theile

Wasser, von welchem eine angemessene Menge in die Kugelvorlage gegossen wird.

Durch Destillirung erhält man die wässrige Säure als eine farblose Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht und Procentgehalt fortwährend steigt, bis man die Siedetemperatur $125-126^{\circ}$ erreicht hat, eine Temperatur, bei welcher die Säure das Maximum von specifischem Gewicht und Procentgehalt erreicht.

Wenn die Temperatur gegen das Ende der Destillation noch höher steigt, wird die überdestillirende Säure wieder schwächer — in einem Falle, wo ich die Destillation bis 139° fortsetzte, hatte das letzte Destillat das specifische Gewicht 1,439 — eine Beobachtung, welche ich auch bei der Destillation der rohen Jodwasserstoffsäure gemacht habe, und welche wahrscheinlich ihren Grund darin hat, dass die rückständige Phosphorsäure bei einer höheren Temperatur allmählig Wasser abgibt.

Die stärkste Bromwasserstoffsäure, welche durch die Destillation erhalten wird, hat das specifische Gewicht 1,490, enthält 48,17 pCt. HBr und siedet bei $125-125,5^{\circ}$ *) (758 mm, 124° 747 mm). Sie raucht ziemlich stark an der Luft und hält sich vollständig ohne Zersetzung nach längerer Aufbewahrung.

Die Methode lässt sich auch leicht zur Darstellung einer noch stärkeren Säure anwenden, wenn die Wassermenge, auf welche man das Brom und den Phosphor im Kolben einwirken lässt, nur ein Fünftel des Bromgewichtes beträgt. Der Bromwasserstoff, welcher sich nach kurzer Zeit als Gas sehr regelmässig entwickelt, wird dann in Wasser oder in eine wie oben dargestellte Säure geleitet.

Copenhagen, den 18. April 1870.

118. H. Topsøe: Tabellen über den Procentgehalt der wässrigen Bromwasserstoff- und Jodwasserstoff-Säure.

(Eingegangen am 20. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Alle die in den nachfolgenden Tabellen gegebenen Werthe sind unmittelbar gefunden. Die Bestimmung des Procentgehaltes der Säuren geschah durch Titriren mit Natron; die Bestimmung der specifischen Gewichte durch Wägen in einer Flasche von ca. 20 Cubikcentimetern.

Die specifischen Gewichte sind die bei den angegebenen Temperaturen unmittelbar gefundenen, auf Wasser von denselben Temperaturen als Einheit bezogen.

*) In allen Hand- und Lehrbüchern ist das specifische Gewicht nach einer frühern unrichtigen Angabe von Löwig zu 1,29 angegeben. Roscoe giebt die Siedetemperatur der Säure zu 126° bei 760 mm Druck und ihre Zusammensetzung zu 47,4 pCt. HBr an.

Die vierte Columnne enthält die Gewichtsmengen der verschiedenen Säuren, welche ein Molecül HBr oder HJ enthalten.

I. Jodwasserstoffsäure.

Temperatur.	Spec. Gew.	Procentgehalt.	Aequivalent.
12°	1,708	57,74	221,7
13,7°	1,706	57,64	222,1
12,5°	1,703	57,42	222,9
13°	1,696	57,28	223,5
13,7°	1,674	56,15	228,0
14°	1,630	53,93	237,3
12,5°	1,603	52,43	244,2
13°	1,5727	50,75	252,2
13,5°	1,542	49,13	260,5
13°	1,528	48,22	265,5
13°	1,4865	45,71	280,0
13°	1,451	43,39	295,0
13°	1,413	40,45	313,6
13°	1,382	38,68	330,9
13°	1,347	36,07	354,8
13°	1,309	33,07	387,1
13,5°	1,274	30,20	423,9
13,5°	1,2535	28,41	450,6
13,8°	1,225	25,86	494,9
13,8°	1,191	22,63	565,6
13,5°	1,164	19,97	641,0
13,5°	1,126	15,73	813,8
13,5°	1,102	13,09	977,6
13°	1,095	12,21	1048,3
13,5°	1,077	10,15	1261,0
13,5°	1,0524	7,019	1823,7
13,5°	1,017	2,286	5545,6

Die Jodwasserstoffsäure wurde nach Pettenkofer's Verfahren dargestellt (Ann. Chemie u. Pharm. 138. 57), in welchem ich eine kleine Modification mit Rücksicht auf das Verhältniss der angewandten Stoffe vornahm, indem ich auf 1 Theil Phosphor 19 Theile Jod und 20 Theile Wasser nahm.

Die Jodwasserstoffsäure ist, wenn sie in einem Strome von Kohlensäure destillirt wird, fast farblos, aber die stärkeren Lösungen werden bei Aufbewahrung schnell unter Färbung zersetzt.

Die stärkste Säure, welche durch Destillation erhalten werden kann, siedet bei 127°; ihre Zusammensetzung — 57,75 pCt. HJ — entspricht HJ + 4,7 Molec. Wasser. *)

*) Nach Roscoe (Ann. Ch. Pharm. 116. 203) siedet sie bei 127° (774 mm) und enthält 57,0 pCt. HJ.

II. Bromwasserstoffsäure.

Temperatur.	Spec. Gew.	Procentgehalt.	Aequivalent.
14 ^o	1,490	48,17	168,2
14 ^o	1,485	47,87	169,2
13 ^o	1,460	46,09	175,7
14 ^o	1,451	45,45	178,2
13 ^o	1,438	44,62	181,5
13 ^o	1,431	43,99	184,1
13 ^o	1,419	43,12	187,8
13 ^o	1,368	39,13	207,0
13 ^o	1,349	37,86	213,9
13 ^o	1,335	36,67	220,9
13 ^o	1,302	33,84	239,4
13 ^o	1,253	29,68	272,9
13 ^o	1,232	27,62	293,3
13 ^o	1,200	24,35	332,6
14 ^o	1,164	20,65	392,3
14 ^o	1,131	16,92	478,7
14 ^o	1,118	15,37	527,0
14 ^o	1,097	12,96	625,0
14 ^o	1,089	11,94	678,4
14 ^o	1,075	10,19	494,9
14 ^o	1,055	7,67	1056,1

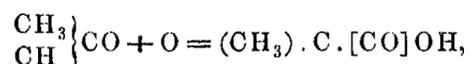
Kopenhagen, den 18. April 1870.

119. Ad. Claus: Chemische Constitution des Acroleins.

(Eingegangen am 24. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vor einiger Zeit ist von Hrn. Kolbe bei Darlegung seiner Ansichten über die Constitution des Glycerins und dessen Derivaten (Ann. Chem. u. Pharm. CL., 349) die Hypothese ausgesprochen und zu begründen gesucht worden, dass das Acrolein nicht als ein Aldehyd, sondern als ein Aceton, und dem entsprechend der Allylkohol nicht als ein primärer, sondern als secundärer Alkohol aufzufassen sei; — abgeleitet ist diese Annahme von Hrn. Kolbe einmal aus der vielfach bestätigten Thatsache, dass aus dem Glycerin unter fast gleichen Bedingungen Isopropyljodür und Allyljodür entsteht und dann zweitens namentlich aus der von Hrn. Linnemann angegebenen Bildung von Isopropylalkohol aus Acrolein durch directe Wasserstoffaddition. Hat auch die erstere Thatsache durch die Untersuchungen des Hrn. Erlenmeyer (Ann. Chem. u. Pharm. CXXXIX., 211) bereits ihre einfache und naturgemässe Erklärung für die gewöhnliche Auffassung der Allylverbindungen gefunden: so muss man zugeben, dass für die letztere Reaction (die Wasserstoffaddition zum Acrolein)

die von Hrn. Kolbe dem Acrolein vindicirte Acetonformel eine einfache Interpretation gestattet, der gegenüber die Auffassung des Acroleins als Aldehyd nicht concurriren kann. Allein wenn man nun andererseits die Oxydation des Acroleins zu Acrylsäure mit der Acetonformel zu erklären sucht, so stellen sich dabei der Ansicht des Hrn. Kolbe so grosse Schwierigkeiten entgegen, dass ihre Annehmbarkeit mehr als zweifelhaft erscheinen muss: denn in der Gleichung



die in dieser Schreibweise vielleicht auf den ersten Blick einfach erscheinen mag, ist, wenn man dem darin ausgedrückten, eigentlichen chemischen Vorgang auf den Grund geht, unverkennbar nicht weniger als eine vollkommene Aenderung in der Bindung des Kohlenstoffkernes ausgesprochen; zieht man aber weiter in diese Betrachtung noch die bekannte Thatsache, dass das Acrolein durch einigermaassen energischer wirkende Oxydationsmittel so ungemein leicht unter Bildung von Ameisensäure, Oxalsäure, Glycolsäure etc. zerfällt, dass also in diesem Körper der Kohlenstoffkern gewissermaassen nur locker zusammenhängend und sehr geneigt ist, bei der Oxydation sich in mehrere Gruppen zu spalten; so wird man sich der Ansicht nicht verschliessen können, dass die Bildung von Acrylsäure aus Acrolein allein durch Silberoxyd nur deshalb gelingt, weil dieses Oxydationsmittel allein den Kohlenstoffkern intakt lässt: Und nach dieser Ueberzeugung wird man sich wohl schwerlich noch mit einer Interpretation, die eine Umlagerung des Kohlenstoffkernes annimmt, befreunden können. —

Da in neuerer Zeit auch von anderer Seite, wie es mir scheint zum Theil gleichfalls auf Grund der Isopropylalkoholbildung, in Betreff der Constitution der Allylverbindungen Zweifel geäussert sind, so schien es mir von Wichtigkeit, die Versuche von Hrn. Linnemann zur Bestätigung zu wiederholen, und da ich doch gerade mit der Darstellung von grösseren Mengen Acrolein für einige andere Untersuchungen beschäftigt war, so habe ich mich um so eher dieser Arbeit unterzogen. — Dabei bin ich denn mit voller Sicherheit zu dem Resultate gelangt, dass durch die Einwirkung von nascentem Wasserstoff auf Acrolein direct unter keinen Umständen, weder in alkalischer noch in saurer Lösung, Isopropylalkohol gebildet wird: Und wenn hiermit die Angaben des Hrn. Linnemann in einem auffallenden Widerspruch zu stehen scheinen, so muss ich, um diesen zu erklären, hervorheben, dass dieser Forscher eigentlich nicht angiebt, den Isopropylalkohol selbst direct erhalten und sicher nachgewiesen zu haben, sondern dessen Entstehung wesentlich nur aus dem Auftreten von Isopropyljodür bei der Jodirung der erhaltenen Alkohole geschlossen hat:

dass aber die ganz richtig beobachtete Bildung der letzteren Verbindung nur durch die Jodirung des Allylkoholes in Folge der Einwirkung von Jodwasserstoff auf das gebildete Jodallyl erfolgte.

Für die Nachweisung des Isopropylalkoholes giebt es gewiss kein einfacheres Mittel, als die Oxydation zu Aceton mittelst sauren chromsauren Kalis und Schwefelsäure, und ich habe mich durch öfters wiederholte Versuche auf's Genaueste überzeugen können, dass man auf diese Weise auch noch sehr geringe Mengen von Isopropylalkohol sicher nachzuweisen und anzufinden im Stande ist, wenn man zu einer verdünnten Lösung von chromsaurem Kali die nöthige Menge concentrirter Schwefelsäure setzt und nun, ohne weiter zu erwärmen, die den Isopropylalkohol enthaltende Flüssigkeit hinzufügt. Mit den Reductionsproducten des Acroleins, mochte ich sie nun roh, wie sie direct erhalten waren, anwenden oder die einzelnen, durch Fractionirung getrennten und entwässerten Portionen benutzen, habe ich eine wahrnehmbare Acetonreaction keinmal erhalten können. Ich glaubte Anfangs, dass vielleicht durch die heftige Acroleinentwicklung, die sich durch die Oxydation des Allylkohols einstellt, die Wahrnehmung des Acetones verdeckt und verhindert werden möchte, allein auch diesen Einwand habe ich vollkommen beseitigt, da ich jedesmal, wenn ich auch nur sehr geringe Mengen von Isopropylalkohol der allylkoholhaltigen Flüssigkeit vor der Reaction zusetzte, mit der vollsten Sicherheit die Acetonbildung wahrzunehmen und zu constatiren vermochte. Im ersten Momente entwickelt sich freilich dabei der betäubende Acroleingeruch in solchem Maasse, dass von irgend einer anderen Beobachtung keine Rede sein kann, allein nach kurzer Zeit verschwindet derselbe, und neben dem eigenthümlichen, widrigen Geruch, der fast bei allen Zersetzungen des Acroleins wahrzunehmen ist, kann man nun selbst noch nach 3 bis 4 Minuten das Aceton auf das Unverkennbarste herausfinden. — Wenn ich noch hinzufüge, dass ich etwa 200—250 Gramm Acrolein den verschiedenen Reductionen unterworfen habe, mit den dabei erhaltenen Producten aber nie auch nur eine Spur von Aceton erhalten konnte, wenn ich sie für sich oxydirte: dass dagegen im Ganzen 6 Tropfen nicht einmal vollkommen entwässerten Isopropylalkohols, die ich mit etwa 50 Ccm. Wasser gemischt hatte, genügten, um in allen den verschiedenen Oxydationsflüssigkeiten (theils bei Zusatz nach der ersten Wirkung, theils bei Zusatz vor der Reaction) auf das Deutlichste den Acetongeruch zur Wahrnehmung zu bringen: — so wird sich wohl kaum ein Zweifel gegen den Satz erheben lassen, dass durch nascirenden Wasserstoff aus Acrolein keine Spur von Isopropylalkohol gebildet wird. —

Was meine Reductionsversuche selbst anbetrifft, so habe ich mich bei deren Ausführung der Hauptsache nach an die Vorschriften des

Hrn. Linnemann gehalten, und ich kann die von ihm beobachteten und mitgetheilten Erscheinungen im Wesentlichen nur bestätigen: das Folgende möchte etwa noch der Vervollständigung hinzuzufügen sein. -- Bei der Behandlung von wässrigem Acrolein mit Natriumamalgam besteht die Hauptreaction in der Einwirkung des sich bildenden Natronhydrats auf das Acrolein: es resultirt, wenn man gereinigtes, namentlich säurefreies Acrolein, in Wasser gelöst, anwendet, fast nur die früher von mir beschriebene Hexacrolsäure, während nur sehr geringe Mengen von alkoholartigen Producten gebildet werden: dass Hr. Linnemann in einigen Fällen weniger von dieser Hexacrolsäure (er bezeichnet dieselbe als harzartige Producte) und mehr Alkohol erhalten konnte, rührt unzweifelhaft daher, dass in diesen Fällen das rohe Acrolein, wie es aus der Destillation des Glycerins hervorgegangen war, grössere Mengen von Säuren (namentlich schwefliger Säure) enthielt, die natürlich einen Theil des sich bildenden Actznatrons binden und so dessen Wirkung wenigstens theilweise hindern mussten. -- Den Prozess in saurer Lösung habe ich in der Art ausgeführt, dass in einen, mit einem aufrechtstehenden Kühler verbundenen Kolben granulirtes Zink und das mit vielem Wasser verdünnte Acrolein gebracht und nun langsam und nach und nach verdünnte Salzsäure zugegeben wurde: Schon nach kurzer Zeit ist der Geruch nach Acrolein vollkommen verschwunden, und nach Zusatz eines weiteren Ueberschusses von Salzsäure habe ich denn, um diese vollkommen zur Wirkung gegen das Zink zu bringen, im Wasserbade erwärmt, bis die Wasserstoffentwicklung beendet war. Bei der Destillation über freiem Feuer erhält man denn nicht unerhebliche Mengen eines zum grössten Theil aus Allylalkohol bestehenden Productes, das theils in dem mitüberdestillirten Wasser gelöst ist, theils als Oelschicht auf dieser Lösung schwimmt. Eingehendere Versuche darüber, ob sich in diesem Producte grössere Mengen von Normalpropylalkohol befinden, habe ich bis jetzt noch nicht angestellt, allein so weit sich im Allgemeinen nach den Producten der Oxydation schliessen lässt, scheint dieses kaum der Fall zu sein, was mit den Angaben der Herren Erlenmeyer und Tollens übereinstimmt: Ebenso habe ich mit der Verbindung, die Hr. Linnemann Acropinakon genannt hat, und von der ich nicht unbedeutende Mengen aus den Reactionen mit Zink- und Salzsäure erhalten habe, nicht weiter gearbeitet, da sich Hr. Linnemann deren Untersuchung vorbehalten hat. Mir genügte, constatirt zu haben, dass der Vorgang bei der Wasserstoffaddition zum Acrolein nicht der Art verläuft, um Zweifel an der Aldehydnatur dieses Körpers zu gestatten.

Freiburg, April 1870.

120. W. Henneberg: Ueber eine Fehlerquelle beim Gebrauch des Pettenkofer'schen Respirationsapparats.

(Eingegangen am 25. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Der Pettenkofer'sche Respirationsapparat der landwirthschaftlichen Versuchsstation Weende-Göttingen hat mit dem Münchener Original u. A. auch die Einrichtung gemein, dass der parallelepipedische Kasten aus Eisenblech (Respirationskasten, Kammer, Salon, von 8, 8 und 11 Fufs hann. oder 2,34, 2,34 und 3,21 Met. Kantenlänge in Weende), welcher dem Versuchsobject zum Aufenthaltsort dient, mit den sämtlichen analytischen und Mess-Apparaten zusammen in Einem heizbaren Zimmer untergebracht ist. Die Thürseite des Respirationskastens, an welcher die Luft eintritt, liegt in Weende der Seite, in welcher sich die Rohrmündungen für die abströmende Luft befinden, gerade gegenüber.

Bei den ersten Arbeiten mit dem hiesigen Apparat, Winters im geheizten Zimmer, kam es nicht selten vor, dass wir stundenlang zahlreiche Zuschauer hatten. Obgleich streng darauf gehalten wurde, dass dieselben der Thürseite des Kastens fern blieben, so machte sich doch wiederholt bemerkbar, dass die unter diesen Umständen ausgeführten Versuche ein weniger befriedigendes Resultat gaben, als solche, bei denen unnöthiger Aufenthalt von Menschen im Zimmer vermieden war. Es hatte dies, wie sich aus Nachstehendem ergeben wird, seinen guten Grund.

Um es mit möglichst einfachen Verhältnissen zu thun zu haben, nehme man an: der Apparat stehe leer, es finde keine Kohlensäure-Entwicklung etc. im Innern des Kastens statt. Man denke sich ferner die Luft, welche den Kasten erfüllt, durch verticale, der Thürwand parallele Schnitte in dünne (differentiale) Schichten zerlegt und die Bewegung derselben in der Weise vor sich gehend, dass Schicht für Schicht hintereinander herrückt, ohne dass ihre Theilchen sich mengen. Man kann alsdann mit Genauigkeit die Zeit bestimmen, welche darüber vergeht, bis die einströmende Luft zur ausströmenden wird, bis mit anderen Worten die kleinen Untersuchungspumpen für die innere Luft aus derselben Luftmasse schöpfen, wie die Untersuchungspumpen für die äussere Luft. Diese Zeit ist, wenn k = Cubikinhalt des Kastens und v = Ventilation desselben pro Stunde, durch den Bruch $\frac{k}{v}$ gegeben, beträgt also für den Weender Apparat,*) wo $k = 17,5$ Cub.

Met., bei einer Ventilation mit 17,5 Cub. Met. . .	1 Stunde
„ „ „ „ 26,25 „ „ . . .	$\frac{2}{3}$ „
„ „ „ „ 35,0 „ „ . . .	$\frac{1}{2}$ „ u. s. w.

*) Der Weender Apparat ist im Göttinger „Journal für Landwirthschaft“ (1869 S. 178 fg.) und in einer demnächst erscheinenden Schrift „Neue Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer. Erstes Heft“ ausführlich beschrieben.

Die durch gleichzeitige Pumpenhübe nach den Absorptionsgefässen für Wasserdampf und Kohlensäure beförderten Luftproben sind daher nicht identisch, sondern die identischen liegen je nachdem 1, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$. . . Stunde auseinander. Daraus folgt mit Nothwendigkeit, dass zunächst die gleichzeitigen Einzelproben, weiterhin aber auch die Gesamtproben einströmender und abströmender Luft, welche im Verlauf des Versuchs aus den Einzelproben hervorgehen, in ihrem Kohlensäure-Gehalt, ihrem Wasser-Gehalt etc. ausnahmslos nur dann übereinstimmen können, wenn der Kohlensäure- etc. Gehalt der Zimmerluft während des Versuchs unverändert bleibt, — dass umgekehrt die durch den Apparat gewonnenen Resultate für die Zusammensetzung der einströmenden und abströmenden Luft unter gewissen Umständen differiren müssen, sobald die Zusammensetzung der Zimmerluft während des Versuchs sich ändert. Das folgende Beispiel für den zweiten Fall liefert den Beweis in Zahlen.

Die Ventilation des Kastens betrage 17,5 Cub. Met. pro Stunde, der Luftwechsel desselben nehme daher 1 Stunde in Anspruch; die Quantität der einströmenden und abströmenden Luft, welche innerhalb 1 Stunde nach den zugehörigen Barytröhren gelangt, betrage je 5 Liter und die Dauer des Versuchs 8 Stunden. Es sei ferner das Zimmer und der Respirationkasten zu Anfang des Versuchs mit Luft von 600 Mgr. Kohlensäuregehalt pro Cub. Met. gefüllt, die Kohlensäure steigere sich jedoch durch Aufenthalt von Menschen oder Brennen von Flammen im Zimmer fortwährend stündlich um 100 Mgr. pro Cub. Met., so dass sie im Durchschnitt der ersten Versuchsstunde $\frac{600 + 700}{2} = 650$ Mgr., im Durchschnitt der zweiten 750, . . . im

Durchschnitt der achten und letzten 1350 Mgr. pro Cub. Met. beträgt. Unter diesen Annahmen führen die 5 Liter pro Stunde einströmender, äusserer, unmittelbar aus dem Zimmer stammender Luft in der ersten Versuchsstunde ($1000 : 650 = 5 :$) 3,25 Mgr. Kohlensäure, in der zweiten 3,75, . . . in der achten 6,75 Mgr. den Barytröhren zu, die $5 \times 8 = 40$ Liter, welche die Gesamtprobe bilden, demnach $3,25 + 3,75 . . . + 6,25 + 6,75 = 40,0$ Mgr. Kohlensäure im Ganzen. Der Versuch ergibt mithin den durchschnittlichen Kohlensäuregehalt der äusseren Luft zu 1000,0 Mgr. oder 1,0000 Grm. per Cub. Met. Bei der aus dem Kasten abströmenden, inneren, Luft dagegen ist es zunächst, in der ersten Versuchsstunde, Luft mit 600 Mgr. Kohlensäure pro Cub. Met., welche nach den Untersuchungsapparaten gelangt; erst in der zweiten Stunde folgt Luft mit 650 Mgr. und die Probenahme hört bereits auf mit Luft von 1250 Mgr. Kohlensäure pro Cub. Met. Die Gesamtprobe von 40 Liter enthält daher nur $3,0 + 3,25 + 3,75 . . . + 5,75 + 6,25 = 36,25$ Mgr. Kohlensäure. Als durchschnittlicher Kohlensäuregehalt der abströmenden Luft pro Cub.

Met. resultirt daraus 906,25 Mgr. oder 0,90625 Grm. Die Zunahme der Kohlensäure im Zimmer hat also, ohne Dazwischenkunft eines im Innern des Apparats verlaufenden Processes, eine Differenz von 0,09375 Grm. pro Cub. Met. zu Wege gebracht. — Der Ueberschuss liegt in diesem Falle auf der Seite der äusseren Luft, das Umgekehrte, ein Ueberschuss auf Seite der inneren Luft, würde sich gezeigt haben, wenn statt allmählicher Zunahme allmähliche Abnahme der Kohlensäure im Zimmer vorausgesetzt wäre.

Eine weitere Ausdehnung dieser Betrachtungen und Rechnungen lehrt, dass die Differenz der Kohlensäure- etc. Zahlen, welche der Apparat bei stetig steigendem oder fallendem Kohlensäure- etc. Gehalt der Zimmerluft liefert, in demselben Maasse geringer wird, als die Luft im Kasten rascher wechselt. Sie lehrt aber auch, dass beständige Zunahme oder beständige Abnahme des Kohlensäure- etc. Gehalts der Zimmerluft die Bedingung ist, unter welcher die besagten Differenzen ausnahmslos auftreten. Schwanken die Veränderungen statt dessen zwischen Abnahme und Zunahme hin und her, so können Compensationen stattfinden, welche die Differenzen zum Verschwinden bringen. Dies ist namentlich dann der Fall, wenn die Zimmerluft gegen den Schluss des Versuchs auf ihre anfängliche Zusammensetzung zurückkommt.

Aus dem Vorigen würde für den Gebrauch und die Construction des Respirationsapparats, wenn die Bewegung der Luft wirklich in einem ungestörten, allmählichen Verändern bestände, zu folgern sein:

a. Die durch den Versuch ermittelten Differenzen im Kohlensäure- etc. Gehalt der inneren und äusseren Luft sind für die Kohlensäure- etc. Entwicklung, welche ein im Innern des Respirationskastens verlaufender Process bewirkt, nur dann absolut maassgebend, wenn der Kohlensäure- etc. Gehalt der Zimmerluft während der Dauer des Versuchs unverändert bleibt. Veränderungen in der Zusammensetzung der Zimmerluft müssen deshalb möglichst vermieden werden. Das durchgreifendste Mittel dazu, über welches man verfügt, ist Offenhalten von Fenstern und Thüren. Steht die Jahreszeit dem im Wege, so verhindere man jeden unnöthigen Aufenthalt von Menschen und jedes unnöthige Brennen von Flammen im Zimmer; sollten aber Flammen darin brennen müssen, wie bei der Grubengas- und Wasserstoff-Bestimmung, so gebe man ihnen unter stark ziehenden Schloten ihren Platz.

b. Da der Fehler, welcher durch Veränderungen in der Qualität der Zimmerluft entsteht, sich um so mehr verringert, je rascher die Luft im Apparat wechselt, so beschränkt man die Grösse des Respirationskastens so weit, als sonstige Rücksichten dies irgend gestatten. Die Beschleunigung des Luftwechsels durch Verstärkung der Ventilation statt durch Raumverringern des Kastens führt nicht zum Ziel,

weil der Factor, mit dem man die Kohlensäure- etc. Differenz zu Cub. Met. zu multipliciren hat, um die Totaldifferenz für die im Ganzen abgeströmte Luft zu finden, um so grösser wird, je grösser die bewegte Luftmasse. —

Unsere bisherige Voraussetzung über die Art der Luftbewegung im Respirationkasten trifft nun aber in Wirklichkeit nicht zu; die Luft rückt nicht allmählig schichtweise vor, sondern unter fortwährendem sich Mischen und durcheinander Wirbeln. Die Bewegung mag indess vor sich gehen, wie sie wolle; die einströmende Luft wird immer Zeit gebrauchen, bis sie zur abströmenden wird und dieser Zeitverbrauch ist nach wie vor abhängig von dem Verhältniss zwischen Cubikinhalt des Respirationkastens und Stärke der Ventilation. Damit behalten denn aber auch die obigen Ausführungen der Hauptsache nach ihre Gültigkeit für den factischen Gang und Gebrauch des Apparats; und ist das frühere Verfahren zur Berechnung des Verhältnisses, welches zwischen den Schwankungen in der Zusammensetzung der Zimmerluft und der Differenz im Kohlensäure- etc. Gehalt der ein- und abströmenden Luft besteht, jetzt nicht mehr anwendbar.

Ich verdanke der Gefälligkeit meines früheren Collegen K. Hattendorff (jetzt am Polytechnicum in Aachen) die Differential- und Integral-Gleichungen, nach denen die betreffende Rechnung durchzuführen ist, wenn man die Voraussetzung macht, dass die eintretende Luft sich mit der Kastenluft sofort zu einem ganz gleichmässigen Gemenge vereinigt. Für das oben benutzte Beispiel (Kohlensäuregehalt der Zimmer- und Kastenluft zu Anfang des Versuchs 600 Mgr. pro Cub.-Met., stündliche Steigerung um 100 Mgr., achtstündige Dauer des Versuchs) ergibt sich daraus:

Bei einer Ventilation mit 17,5 Cub.-Met. pro Stunde würde die Untersuchung der abströmenden Luft liefern 0,9125 Grm. Kohlensäure pro Cub.-Met., bei verdoppelter Ventilation dagegen 0,95625 Grm., während auf die einströmende Luft nach wie vor 1,0000 Grm. kommt. Die Kohlensäure-Differenz pro Cub.-Met. beträgt daher jetzt in dem ersten Falle 0,0875 Grm., in dem zweiten 0,04875 Grm., gegen 0,094 bez. 0,048 Grm. vorhin.

Das Resultat bleibt sich daher in der That wesentlich gleich, mag die Luftbewegung im Kasten in dieser oder jener Weise vor sich gehen.

In der folgenden Tabelle:

Nr. des Versuchs	Datum	Dauer	Ventilation des Kastens pro Stunde	Luftart	Grösse der untersuchten Luftprobe	Kohlensäure darin	Kohlensäuregehalt pro Cub.-Met.
	1867	Stunden	Cub.-Met.		Liter	Grm.	Grm.
1.	4. Oct.	9	43	einströmend	37,59	0,0226	0,601
				abströmend	41,22	0,0251	0,609
2.	7. Oct.	9	42½	einströmend	37,19	0,02378	0,639
				abströmend	39,55	0,02577	0,652
3.	31. Oct.	9½	52	einströmend	36,28	0,0546	1,505
				abströmend	41,14	0,05992	1,456
4.	2. Nov.	10	47½	einströmend	42,04	0,05223	1,282
				abströmend	46,03	0,05317	1,155

sind einige Versuche zusammengestellt, welche den Einfluss eines nahezu constanten und eines mit der Zeit zunehmenden Kohlensäuregehalts der Zimmerluft deutlich hervortreten lassen. Sämmtliche Versuche wurden bei geschlossenen Fenstern und mit Vermeidung von unnötigem Verkehr im Zimmer angestellt; der Unterschied bestand darin, dass bei den Versuchen 3 und 4 die ganze Versuchszeit hindurch Spirituslampen im Zimmer brannten, ohne unter einem Abzugs-Kamine zu stehen, ihre Kohlensäure also frei in das Zimmer ergossen.

Während also bei den Versuchen vom 4. und 7. Oct., wo Veränderungen der Zimmerluft thunlichst vermieden waren, die abströmende Luft nahezu dieselben Resultate gab, wie die einströmende, war dies bei den Versuchen vom 31. Oct. und 2. Nov., wo die im Zimmer brennenden Flammen eine allmähliche Vermehrung des Kohlensäuregehalts der Zimmerluft bewirkten, bei weitem nicht mehr in demselben Grade der Fall; während dort auf die abströmende Luft ein Ueberschuss von 0,008 bis 0,013 Kohlensäure per Cub.-Met. kam, lag der Ueberschuss von 0,049 bis 0,077 Grad hier auf der Seite der einströmenden Luft, wie bei der Kohlensäure-Zunahme der Zimmerluft zu erwarten.

In den bisherigen Publicationen v. Pettenkofer's über seinen Respirationsapparat vermisste ich einen Hinweis auf die besprochene Fehlerquelle. Man hatte aber auch in München weniger Veranlassung als in Weende, aufmerksam darauf zu werden, weil der Münchener Respirationskasten (12 Cub.-Met.) um $\frac{1}{3}$ kleiner ist als der Weender (17 $\frac{1}{2}$ Cub.-Met.).

Bei neuen Anlagen wird man den angeregten Uebelstand zum grössten Theil wenigstens dadurch beseitigen können, dass man den Respirationskasten und die Untersuchungs-Apparate in getrennten Räumen aufstellt.

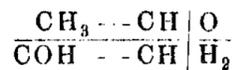
Weende, 16. April 1870.

121. Hugo Schiff: Zur Synthese der Zimmtsäure.

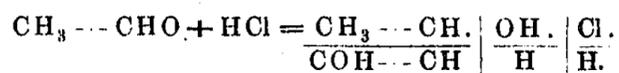
(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In Folge der in diesen Berichten gemachten Mittheilungen von Krämer und Pinner und von Kekulé (1870, pag. 76 u. 135) hat Amato in meinem Laboratorium die Versuche wiederholt, welche er früher in Gemeinschaft mit Paterno im Palermitaner Laboratorium angestellt hatte. Es stellte sich dabei in der That heraus, dass von Salzsäure und Phosphoroxchlorid befreites Aethylenchlorür selbst bei 150° nicht auf Aldehyd einwirkt, dass sich unter diesen Verhältnissen kein Crotonaldehyd bildet und das Aethy-

lidenchlorür vollständig wiedergewonnen werden kann. Der unter Einwirkung einer geringen Menge Salzsäure entstehende Crotonaldehyd bildet sich also durch Condensation zweier Aldehydmolecüle. Die Formel

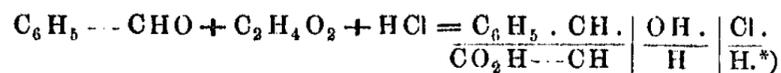


gibt uns keinen Aufschluss über die Fermentfunktion der Salzsäure; man sieht nicht wohl ein, was eigentlich die Wasserbildung bewirkt und warum die gleiche Umsetzung nicht auch auf der anderen Seite erfolgt. Ich fasse die Wirkung der Salzsäure in der Art auf, dass sich zunächst ein wenig stabiles Chlorhydrin bildet, welches sich dann mit Aldehyd unter Rückbildung von Salzsäure umsetzt:



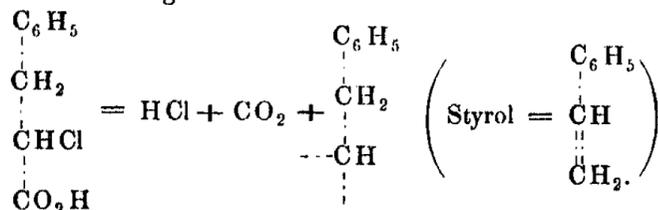
In ähnlicher Weise hatte ich sogleich auch die von Bertagnini ausgeführte Synthese der Zimmtsäure interpretirt und einige dahin gehende Versuche angestellt. Erst später kam mir die Notiz von Kekulé in diesen Berichten 1869, pag. 367 zu Gesicht, wo auch er die Reaction von Bertagnini bereits mit der Synthese des Crotonaldehyds vergleicht. Ich fand aber zugleich auch in denselben Berichten 1869, pag. 166 die Notiz, dass Perkin die Reaction von Bertagnini nicht bestätigt gefunden habe. Obwohl nun eine Bestätigung derselben bereits durch Kraut (Liebig's Annalen 137, pag. 110) geliefert worden, so glaube ich doch, die folgenden Notizen mittheilen zu sollen, weil sie die Synthese der Zimmtsäure in einer neuen Form darthun.

Der Synthese des Crotonaldehyds analog sollte sich Zimmtsäure aus Benzaldehyd und Essigsäure bilden, aber die Umsetzung hätte nur bei Gegenwart von HCl stattgefunden. Ich fand in der That, dass Benzaldehyd mit Eisessig im geschlossenen Rohr bis auf 160° erhitzt werden kann, ohne dass sich Zimmtsäure bildet. Oeffnet man dann das Rohr und führt eine geringe Menge HCl-Gas oder Chlorzink ein, so bekleidet sich das Rohr nach mehrstündigem Erhitzen auf 110 bis 120° mit kleinen glänzenden Krystallen von Zimmtsäure, ein anderer Theil bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Die Umsetzung wäre in folgender Weise aufzufassen:



*) Eine bestimmte Verbindung $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}, \text{HCl}$ konnte nicht erhalten werden. Benzaldehyd absorbirt bei niedriger Temperatur unter Bräunung und Verdickung eine ziemliche Menge HCl. Ein Theil derselben entweicht bei höherer Temperatur und durch Erwärmung kann die Salzsäure gänzlich ausgetrieben werden.

Von dem Produkte der Reaction destillirt man Salzsäure und einen Theil der Essigsäure in einer Kohlensäureatmosphäre ab und zieht dann die Zimmtsäure mit verdünnter Kalilauge aus. Die filtrirte alkalische Lösung wird mit Salzsäure übersättigt und die Zimmtsäure durch Aether ausgeschüttelt. Die Ausbeute ist immer nur eine kleine und die Säure zeigt stets einen Gehalt an Benzoesäure. Durch Zusatz von mehr HCl oder durch Erhitzen auf höhere Temperatur wird die Ausbeute eher vermindert, als vermehrt. Unter diesen Verhältnissen bemerkt man beim Oeffnen der Röhren einen gewissen Gasdruck und das Gas erweist sich als Kohlensäure. Versetzt man dann den nach der Behandlung mit Kali bleibenden dickflüssigen Rückstand mit Natriumbisulfid und schüttelt mit Aether, so hinterlässt dieser letztere nach dem Abdunsten eine gelbe glasige Harzmasse, welche die Eigenschaften des Metastyrols zeigt.* Die Salzsäure wirkt also auch zersetzend auf einen Theil der gebildeten Zimmtsäure. Die Entstehung von Distyrol bei Einwirkung von Salzsäure auf Zimmtsäure ist bereits früher von Erlenmeyer beobachtet worden. Die unter diesen Verhältnissen stattfindende Bildung von Polystyrolen kann in der Weise aufgefasst werden, dass sich zunächst Phenylchlorpropionsäure bildet, bei deren Zersetzung



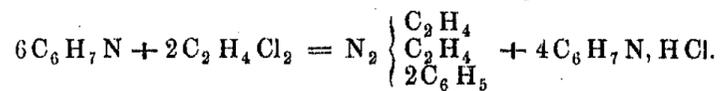
sich mehrere Kohlenwasserstoffrückstände mit den freien Affinitäten aneinander ketten. — Wenn Perkin die Reaction von Bertagnini nicht bestätigt fand, so hat er entweder eine geringe Menge gebildeter Zimmtsäure übersehen oder er hat (was wohl schwieriger anzunehmen ist) mit einem, von jeder Spur Salzsäure und Phosphorchlorür freien Acetylchlorür und unter Bedingungen gearbeitet, in welchen das Chloracetyl auch keine Spur von Salzsäure erzeugen konnte.

Bei ähnlichen Versuchen mit Oenanthol habe ich neben Condensationsprodukten des Letzteren eine in farblosen, leicht schmelzbaren Krystallen auftretende Säure erhalten, bis jetzt aber auch nur in geringer Menge. Verläuft die Reaction in analoger Weise, wie die oben erwähnte, so müsste diese Verbindung eine von den Säuren $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ der Acrylsäurereihe sein. — Ich muss noch dankend erwähnen, dass

*) Drei Präparate dieses Metastyrols wurden analysirt und zeigten alle noch einen geringen Gehalt eines in Weingeist nicht löslichen sauerstoffhaltigen Körpers. Ein unter Mitwirkung von Chlorzink erhaltenes Metastyrol ergab als Maximalwerth 92,1 pCt. C und 6,5 pCt. H, während die Formel 92,8 pCt. C und 7,7 pCt. H verlangt. Die Präparate enthielten im Mittel noch 2,5 pCt. Sauerstoff.

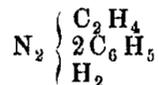
ich bei Ausführung dieser Versuche durch Hrn. D. Amato freundlichst unterstützt worden bin.

Gelegentlich vorstehender Versuche mit Chloräthyliden habe ich die Einwirkung desselben auf Anilin mit der früher von mir studirten des Aldehyds vergleichen wollen. Das Chlorür reagirt auffallender Weise erst bei 150 bis 170° nach der Gleichung:



Diäthendifenamin

Beim Erkalten des Röhreninhalts scheidet sich über dem erstarrten Gemenge dieser beiden Körper das überschüssige Aethylidenchlorür als farblose Schicht ab. Es wurden die charakteristischen Verbindungen mit Blutlaugensalz, Quecksilberchlorid und Platinchlorid dargestellt und das Chloroplatinat wurde analysirt. Es ist besonders zu bemerken, dass das bei der energischeren Einwirkung des Aldehyds zugleich entstehende Aethendifenamin



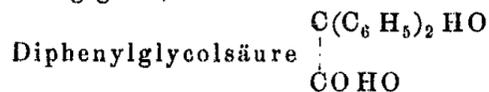
in dem Produkte der Einwirkung des Aethylidenchlorürs nicht aufgefunden wurde.

Florenz, Istituto superiore, April 1870.

122. A. Jena: Ueber die Benzilsäure.

(Aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald. Eingegangen am 3. Mai.)

Schon im vorigen Jahre habe ich in diesem Journal*) eine kurze Notiz über die Benzilsäure gegeben und berichte jetzt über die Resultate, welche die Fortsetzung der Versuche geliefert haben. Nach denselben muss ich von allen für die Benzilsäure vorgeschlagenen Formeln der den Vorzug geben, welche sie als



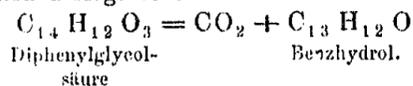
anspricht, mit ihr stehen sämtliche Reactionen im Einklang.

Die Diphenylglycolsäure lässt sich nur aus dem Benzil darstellen. Alle vielfältig modificirten Versuche, sie aus dem Benzoin mit weingeistigem Kali zu erhalten, gaben so verschwindend kleine Mengen neben Benzoessäure, dass ich glaube, diese Spuren auf eine Verunreinigung des Benzoins mit Benzil zurückführen zu dürfen.

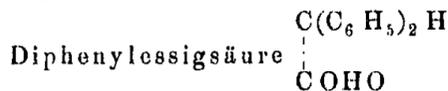
Von den Salzen habe ich noch das Bariumsalz $(C_{14}H_{11}O_3)_2Ba$,

*) 1869 884

6H₂O dargestellt, welches leicht lösliche, weisse Krystallkrusten bildet. Bei der Destillation zerlegt es sich in Kohlensäure und Benzhydrol:



Dass die Diphenylglycolsäure mit oxydirenden Substanzen Benzophenon, C₁₃H₁₀O, liefert, habe ich früher schon angeführt. Dieselbe Verbindung tritt auch bei der Destillation des Silbersalzes auf.



entsteht aus der Diphenylglycolsäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure. Es ist eine bei 146° schmelzende, in Nadeln krystallisierende Säure, die sich weder beim Erhitzen, noch mit concentrirter Schwefelsäure roth färbt, sondern beim Erwärmen mit dieser eine grüngelbe Lösung giebt.

Das Bariumsalz (C₁₄H₁₁O₂)₂Ba, 2H₂O und Silbersalz, C₁₄H₁₁AgO₂, 2H₂O wurden in guten Krystallen erhalten. — Das diphenyllessigsäure Barium giebt bei der Destillation mit wenig Natronkalk Diphenylsumpfgas, C(C₆H₅)₂H₂, bei 26,4° schmelzende klinorbombische Prismen, die sehr angenehm nach Orangen riechen.

Von Chromsäure wird die Diphenyllessigsäure sehr langsam zu Kohlensäure, Wasser und Benzophenon oxydirt.

Der Versuch, aus der Diphenylglycolsäure mit Phosphorsäureanhydrid ihr Anhydrid, das Benzil, zu erhalten, gab in so weit kein ganz befriedigendes Resultat, als nur ein Oel und nicht Krystalle von Benzil gewonnen wurden. Da aber dieses Oel beim Erhitzen mit Wasser und mit weingeistigem Kali in Diphenylglycolsäure überging, so glaube ich es doch für wesentlich aus Benzil bestehend ansehen zu dürfen, dessen Krystallisation durch Verunreinigungen verhindert wurde; das Gleiche habe ich sehr oft an nicht ganz reinem Benzil beobachtet.

Das Benzil liefert bei der Destillation mit Natronkalk neben Benzol auch reichliche Mengen von Benzophenon. — Mit weingeistigem Kaliumsulfhydrat auf 120° erhitzt wird das Benzil in Benzoin, C₁₄H₁₂O₂ und Toluylenoxyd C₁₄H₁₂O übergeführt.

Correspondenzen.

123. C. Friedel, aus Paris am 13. April.*)

In der Sitzung der Akademie am 28. März legte Hr. Berthelot eine Abhandlung über Trichlorhydrin und dessen Isomere vor. Der Verfasser hat damit angefangen, einen Weg zu suchen, der auf

*) In Correctur verspätet.

leichte Weise gestattet vom Trichlorhydrin zum Glycerin zu gelangen; nachdem er dies mit den Alkalien und bei Anwendung von Silberoxyd u. s. w. mit geringem Erfolg versucht hatte, kam er zu dem Ergebniss, dass Wasser allein gute Resultate liefere. Wenn man Trichlorhydrin während 25 bis 30 Stunden mit seinem zwanzigfachen Gewicht an Wasser bis auf 160° erhitzt, so wird ein grosser Theil davon in Glycerin verwandelt. Ein Theil verwandelt sich stets in Polyglycerin-Chlorhydrine. Trichlorhydrin siedet bei 155°; kaustisches Kali verwandelt es in Epidichlorhydrin ($C_3H_4Cl_2$), das bei 101° siedet; letzteres bildet mit Chlor ein flüssiges, bei 164° siedendes Chlorür $C_3H_4Cl_4$.

Hr. Berthelot ging darauf zu einem Vergleich zwischen dem Trichlorhydrin und verschiedenen Verbindungen gleicher Zusammensetzung über, welche von mehreren Chemikern als identisch mit jenem angesehen worden sind.

Er hat den sich von Aceton ableitenden Körper C_3H_5Cl mit Chlor verbunden; er erhielt so eine Verbindung $C_3H_5Cl_3$, welche zwischen 140 und 150° und eine andere $C_3H_4Cl_4$, die zwischen 161 und 166° siedete. Keine von beiden gab Glycerin.

Die Chlorderivate des Propylens bilden noch eine isomere Reihe, deren Glieder alle ungefähr um 30° höher siedend als die entsprechenden Glieder der Acetonreihe.

Das Isopropyljodür gab, mit Chlor behandelt, einen dreifach gechlorten, zwischen 150 und 160° siedenden Körper $C_3H_5Cl_3$ und einen krystallisirenden Körper $C_3H_4Cl_4$, der zwischen 180 und 190° siedet; der letztere schmilzt bei 145°, seine Dichtigkeit beträgt 1,55.

Auch hier wurde beim Erhitzen des dreifach gechlorten Körpers mit Wasser kein Glycerin erhalten.

Endlich haben auch die gechlorten Derivate des Propylhydrürs (dargestellt durch Behandlung von Cyanäthyl mit JH), nämlich $C_3H_5Cl_3$ das zwischen 150 und 160° siedet und das durch Chlorirung von $C_3H_5Cl_2$ (das bei ungefähr 100° siedet) erhaltene Product, keine merklichen Mengen von Glycerin gegeben. Die Reaction ist freilich für die zwei letztgenannten Körper nur sehr im Kleinen ausgeführt worden.

Kurz, Trichlorhydrin ist bisher nur aus Verbindungen erhalten worden, die sich vom Glycerin ableiten und Hr. Berthelot betrachtet folgende fünf Reihen als isomer:

- 1) Chlorderivate des Propylhydrürs
- 2) Chlorderivate des Isopropylchlorürs
- 3) Chlorderivate des Propylenchlorürs
- 4) Derivate des Methylchloracetols
- 5) Derivate des Trichlorhydrins.

Es würde übrig bleiben mit diesen Reihen noch die Derivate des Chlor-Allyls, die der beiden Chlorderivate des Acroleins und die der Chlor- und Chlorwasserstoffverbindungen des Allyls zu vergleichen.

Hr. Berthelot antwortet auf die Veröffentlichung des Hrn. Henry*) bezüglich der Identität von Tribromhydrin mit Tribromallyl und meint, dass Hr. Henry unter anderen Bedingungen als er selbst gearbeitet habe. Er hält an der Existenz des Tribromhydrins fest, welches bei 180° siedet und wenig beständig ist.

Hr. Le Febvre macht eine Mittheilung über die Uebersättigung von Chlorcalciumlösungen, die mit grosser Leichtigkeit innerhalb geeigneter Temperaturgrenzen besteht.

Es genügt, 350 oder 400 Gramm krystallisiertes Chlorcalcium in 50 Cc. Wasser zu lösen, die Flüssigkeit auf 40° oder 50° zu erwärmen, zu filtriren und dann sich selbst zu überlassen. Die Grenzen der Uebersättigung liegen zwischen 28° oder 29° und $5^{\circ},8$. Es können sich in der Lösung Krystalle, die weniger Wasser, als der Formel $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ entspricht, bilden, ohne dass die Uebersättigung aufhört. Diese Krystalle haben die Zusammensetzung $\text{CaCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$. Ein Chlorcalciumkrystall hebt sofort die Uebersättigung auf. Dasselbe findet mit Chlorstrontium $\text{SrCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ und Chlorbaryum $\text{BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ statt. Chlorsaures Baryum und essigsaures Baryum haben auch immer Krystallisation hervorgerufen.

Hr. Cloëz hat das Eucalyptol, die Essenz von *Eucalyptus globulus* studirt. Dieses Oel kann durch Destillation als eine gegen 175° siedende Verbindung abgesondert werden, die nach der Behandlung mit Aetzkali und geschmolzenem Chlorcalcium constant bei der angegebenen Temperatur siedet. Die Verbindung besitzt bei 8° eine Dichtigkeit von 0,905; sie hat ein molekulares Rotationsvermögen = $+10^{\circ},42$; bei -18° wird sie nicht fest; sie ist löslich in Alkohol und hat die Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$. Hr. Cloëz nennt sie Eucalyptol.

Gewöhnliche Salpetersäure greift den Körper langsam an und bildet eine kleine Menge einer krystallisirbaren, stickstofffreien Säure. Schwefelsäure und Phosphorsäure greifen ihn unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs, $\text{C}^{12}\text{H}^{18}$, an, welchen der Verfasser Eucalypten nennt; er ist farblos und siedet bei 165° . Dichtigkeit = 0,836 bei 12° . Mit Phosphorsäureanhydrid bildet sich gleichzeitig ein anderer Kohlenwasserstoff von gleicher Zusammensetzung, Eucalyptolen, der über 300° siedet.

Bei 0° abgekühltes Eucalyptol absorbirt gasförmige Salzsäure und giebt damit eine krystallisirte Masse, die bald unter Zersetzung flüssig wird und einen bei 168° siedenden Kohlenwasserstoff giebt (ohne Zweifel Eucalypten) und mit Salzsäure beladenes Wasser.

Diese Eigenschaften stellen das Eucalyptol dem Kampher an die Seite.

*) Diese Berichte III, 298 ff.

Chemische Gesellschaft. Sitzung am 1. April.

Hr. Berthelot unterhält die Gesellschaft mit einigen Versuchen, die er noch in Bezug auf die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf die Kohlenwasserstoffe gemacht hat.

Nachdem Hr. Berthelot bestätigt hatte, dass Anthracen und Acenaphthen mit Phosgen auf 230° erhitzt angegriffen werden und Salzsäure, Kohlenoxyd und einen Kohlenwasserstoff bilden, der 2 H weniger enthält als der angewandte Kohlenwasserstoff, hat er die Beobachtung gemacht, dass Naphtalin und Benzol unter denselben Bedingungen nicht angegriffen werden. Benzol wurde dann mit flüssigem Phosgen während 20 Stunden bis auf 320° erhitzt, heftig angegriffen (allein ist es bei einer Temperatur von 400° beständig). Ein Theil des Benzols verkohlt, ein anderer bleibt unangegriffen; es bleibt eine Spur Chlorkohlenoxyd zurück. Es bildet sich eine Spur eines riechenden, flüchtigen Kohlenwasserstoffs (Phenylen?), aber gar kein Benzoylchlorid. Die Einwirkung des Oxychlorids auf Benzol beginnt bei 280° , man findet Spuren von Kohle und HCl, aber kein Chlorbenzol. Uebrigens bleiben Benzoylchlorid und selbst Acetylchlorid, für sich während 120 Stunden auf 290° erhitzt, fast unverändert.

Hr. Berthelot theilt der Gesellschaft dann die Resultate mit, die er bei dem Studium der mit Trichlorhydrin isomeren Verbindungen erhalten hat.

Hr. Friedel macht darauf aufmerksam, dass die von Hrn. Berthelot angegebenen Thatsachen ganz mit den Ansichten derjenigen Chemiker in Einklang stehen, welche die atomistische Theorie annehmen, während für diese die von Hrn. Linnemann behauptete Identität des aus C_3H_5Cl und Cl_2 erhaltenen Körpers mit Trichlorhydrin eine ziemlich grosse Schwierigkeit war.

Hr. Berthelot antwortet darauf, dass seiner Ansicht nach die von der atomistischen Theorie vorhergesehenen Isomeren thatsächlich existirten, dass es aber auch andere Isomeriefälle giebt, von denen sich diese Theorie keine Rechenschaft zu geben weiss. Er betrachtet u. A. C_3H_5Cl aus Propylen und C_3H_5Cl aus Aceton als verschieden, trotz ihres identischen oder sehr nahe liegenden Siedepunktes und trotz der Identität gewisser ihrer Derivate. Er giebt als Beweis die Verschiedenheit an, welche zwischen dem gechlorten Chlorpropylen von Hrn. Cahours und demjenigen existirt, welches er selbst mit C_3H_5Cl und Cl_2 erhalten hat.

Hr. Schützenberger hat Schwefelsäureanhydrid auf Tetrachlorkohlenstoff wirken lassen und Kohlenoxychlorid und Schwefeloxychlorid $S_2O_5Cl_2$ erhalten. Er hat dann die Einwirkung von SO_3 auf andere Chlorkohlenstoffe überhaupt studirt und in Gemeinschaft mit Hrn. Prudhomme folgende Resultate erhalten.

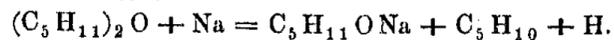
$C_2 Cl_4$ und SO_3 wirken bei der Siedhitze auf einander ein; bei der Destillation sieht man gegen 60° eine rauchende Flüssigkeit übergehen, welche durchsichtige Krystalle absetzt, die bei gewöhnlicher Temperatur von Wasser nicht angegriffen werden, sich aber bei 100° damit zersetzen und Salzsäure, Schwefelsäure und noch eine andere Säure liefern. Einer Chlorbestimmung zu Folge haben die Krystalle die Zusammensetzung $C_2 Cl_4 SO_3$.

Lässt man die Reaction in geschlossenen Gefässen bis 160° vor sich gehen, so erhält man keine Krystalle mehr, sondern ein Zersetzungsproduct davon. Es spaltet sich schweflige Säure ab. Bei der Destillation erhält man eine rauchende Flüssigkeit, die zwischen 118 und 140° übergeht. Wenn man diese mit Naphtalin behandelt, decantirt und destillirt, sondert man ein zwischen 118 und 120° siedendes Product ab, für welches die Analyse und Dampfdichtebestimmung die Formel $C_2 Cl_4 O$ ergeben. Die Verfasser glauben, dass dies vielleicht das vierfach gechlorte Aethylenoxyd ist. Es verhält sich wie ein Säurechlorid und giebt nach der Verdunstung des Wassers eine ölige Säure, die noch nicht weiter untersucht ist. Dasselbe Product erhält man, wenn man das Sesquichlorid des Kohlenstoffs $C_2 Cl_6$ mit SO_3 auf 150° erhitzt.

Hr. Berthelot spricht die Ansicht aus, dass der erhaltene Körper der vierfach gechlorte Aldehyd sein könnte.

Hr. Friedel hat die Einwirkung des Natriums auf Amyloxyd bei höherer Temperatur untersucht. Die durch längere Destillation über Natrium völlig rein erhaltene Verbindung wurde bei gewöhnlicher Temperatur durch das Metall nicht mehr angegriffen und nur sehr langsam bei Temperaturen unter 300° . Bei dieser Temperatur und überhalb derselben verschwindet das Natrium und die Röhre besetzt sich mit weissen nadelförmigen Krystallen. Als das Natrium fast ganz verschwunden war, wurde die Röhre geöffnet und daraus eine gewisse Menge eines mit hell leuchtender Flamme brennenden Gases gewonnen, dem aber Brom diese Eigenschaft nahm und das alsdann fast reines Wasserstoffgas war. Der Röhreninhalt wurde destillirt und daraus zwischen 30 und 40° siedendes Amylen isolirt, das Bromamylen lieferte, welches unter leichter Zersetzung zwischen 160 und 180° siedete.

Das Amylen schloss nur sehr wenig Amylwasserstoff ein. Bei höherer Temperatur (170 — 200°) ging unverändertes Amyloxyd über und geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffes, den man vom Oxyd durch Schwefelsäure trennen konnte, in welcher sich letzteres löst. Der in sehr geringen Mengen vorhandene Kohlenwasserstoff war wahrscheinlich Amyl. Die trocknen Krystalle endlich wurden durch Wasser zersetzt und gaben Amylalkohol. Amyloxyd wird mithin unter Bildung von Natriumamylat und Amyl angegriffen, von dem sich der grösste Theil zersetzt.



Akademie der Wissenschaften; Sitzung am 4. April.

Hr. Violette hat das Kupfer des Handels in einem Muffelofen oxydirt und das gewonnene Oxyd in einer Röhre erhitzt, durch welche ein Luftstrom ging; er hat dabei einen Ring von seleniger Säure erhalten. Er ist der Ansicht, dass die selenige Säure manchmal die Ursache der Säure des Wassers bei Analysen organischer Körper ist.

Hr. Roger hat Kohlensäure dadurch zu Ameisensäure reducirt, dass er einen Strom dieses Gases in das poröse Gefäß eines Grove'schen oder Bunsen'schen Elementes gehen liess.

124. V. v. Richter, aus Petersburg am 5/17. April.

Sitzung der Chemischen Gesellschaft vom 5/17. März.

Aus Kasan war eine Mittheilung des Hrn. Markownikow eingegangen. Isojodpropyl, Oxalsäure-Aether und Zink wurden bei 100° erhitzt, die resultirende Masse mit Wasser behandelt und das Destillat mit schwacher Kalilauge gekocht. Aus dem so gewonnenen Oel wurde durch Fractioniren der Aether der Oxyisokaprylsäure (Diisopropylloxalsäure) $\begin{matrix} \text{C}^3\text{H}^7 \\ \text{C}^3\text{H}^7 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$ abgeschieden. Der Aether bildet eine gelbliche Flüssigkeit von schwachem pilzähnlichem Geruch, die bei 202—204° C. (corrig.) siedet. Durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge auf 130° wird er nicht zersetzt; Barytwasser verseift ihn erst bei 160°. Die freie Säure, mit alkoholischer Kalilauge abgeschieden, krystallisirt in Nadeln oder flachen Prismen, die sich in Wasser nur schwierig, leicht aber in Alkohol und Aether lösen. Sie schmilzt bei 110—111°, erstarrt erst bei 80°, und sublimirt in langen Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. Das Barytsalz $(\text{C}^8\text{H}^{15}\text{O}^3)^2\text{Ba} + 3\text{H}^2\text{O}$ krystallisirt in Nadeln, die an der Luft verwittern.

Aus der alkalischen Lösung (nach dem Behandeln des rohen Destillates mit Kalilauge) wurde vermittelst Schwefelsäure und Aether die Oxyisovaleriansäure (Isopropylhydroxalsäure) $\begin{matrix} \text{C}^3\text{H}^7 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$ ausgeschieden. Unter Schwefelsäure erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse. Das Barytsalz ist wasserfrei. Nach dem Zink- und Silbersalz zu urtheilen ist sie identisch mit der von Fittig und Clark aus Bromvaleriansäure erhaltenen Oxyvaleriansäure.

Durch Behandeln des bis 160° siedenden rohen Destillates mit Barythydrat wurde das Baryumsalz einer Säure gewonnen, die im freien Zustande schon unter 100° in langen Nadeln sublimirt, bei 91—92° schmilzt und bei 85° erstarrt. Hr. Markownikow giebt dieser Säure die Formel $\begin{matrix} \text{C}^3\text{H}^7 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$.

Durch Oxydation der Oxyisokaprylsäure vermittelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure, erhielt Hr. M. das Diisopropylketon $\begin{matrix} \text{C}^3\text{H}^7 \\ \text{C}^3\text{H}^7 \end{matrix} \text{CO}$, welches bei $123-125^\circ$ siedet und mit schwefligsaurem Natron keine Verbindung eingeht. Jodwasserstoff reducirt die Diisopropylloxalsäure ebensowenig als die Diaethylloxalsäure. Durch Erhitzen der Diisopropylloxalsäure mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure auf 160° , erhielt Hr. M. eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit die bei 85° siedet und sich mit Brom verbindet.

Hr. Butlerow theilte seine Erfahrungen über die vortheilhafteste Darstellungsmethode von Trimethylcarbinol aus Isobutylalkohol mit. Durch Sättigen von Isobutylalkohol mit HI bei gewöhnlicher Temperatur und sodann beim Erwärmen, gewinnt man fast die theoretische Menge Jodbutyl. Zur Darstellung des Butylen's wurden 2 Theile Jodür, 4 Theile alkoholischer Kalilösung (1 Th. Kali und 3 Th. 90% Alkohol), und 1 Theil trockenen gepulverten Kalihydrats, in einem Kolben mit aufwärtsgerichtetem Kühler erwärmt. 100 Gramm Jodür gaben so 10—11 Liter Butylen (80—90% der theoretischen Menge). Die Umwandlung des Butylens in Trimethylcarbinol kann sehr zweckmässig vermittelt Schwefelsäure ausgeführt werden. Das Butylen wird durch eine verticale Glasröhre geleitet, die mit Glasstücken gefüllt ist, über welche Schwefelsäure (3 Theile H^2SO^4 mit 1 Th. Wasser) herabfließt. Die Röhre muss von aussen mit Wasser gekühlt werden. Falls stärkere Schwefelsäure genommen wird und nicht gekühlt wird, bilden sich Condensationsproducte und findet nicht vollständige Bindung des Butylens statt. Aus der abfließenden Schwefelsäure wird das Trimethylcarbinol durch Destillation mit Wasser gewonnen. Nach dieser Methode erhält man 50% des angewandten Isobutylalkohols.

Aus dem Trimethylcarbinol hat G. Butlerow eine neue Valeriansäure $\begin{matrix} \text{C}(\text{CH}^3)^3 \\ | \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$ dargestellt, über welche er bald Näheres mittheilen wird.

Hr. Mendelejeff legte eine längere Abhandlung über die Metallammoniumverbindungen und die Theorie der Molekülverbindungen vor, über welche ich Ihnen nur in Kurzem referiren kann. Hr. Mendelejeff hat gefunden, dass dem Kupfervitriol $\text{CuSO}^4 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ eine Reihe von Ammoniakverbindungen entsprechen: $\text{CuSO}^4 \cdot 5\text{NH}^3$, $\text{CuSO}^4 \cdot 4\text{NH}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$, $\text{CuSO}^4 \cdot 2\text{NH}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. Die Verbindung $\text{CuSO}^4 \cdot 5\text{NH}^3$ giebt über Schwefelsäure kein NH^3 ab, an feuchter Luft dagegen wird das Ammoniak, Aequivalent nach Aequivalent, durch H^2O ersetzt. Dasselbe findet bei NiSO^4 und CoSO^4 statt. Eine gleiche Ersetzung von Krystallwasser durch NH^3 ist ebenfalls aus der Vergleichung der Luteocobaltsalze $\text{Co}^2\text{X}^6 \cdot 12\text{NH}^3$ mit den Roseocobalt-

salzen $\text{Co}^2\text{X}^6 \cdot 10\text{NH}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ ersichtlich. Hr. M. hält alle Ammoniakverbindungen für analog constituirt, und leitet die Verschiedenheiten derselben (in Beständigkeit, magnetischem Verhalten — Wiedemann) aus der Natur der Metalloxyde ab. Die Cobaltammonium- und Platinammoniumverbindungen sind deshalb beständig, weil sie Metalloxyden (Co^2O^3 und PtO^2) entsprechen, die einen säureartigen Charakter besitzen.

Ferner macht Hr. Mendelejeff darauf aufmerksam, dass die Fähigkeit vieler Kohlenstoffverbindungen sich mit Wasser zu verbinden, aus der Substitution von H durch OH hergeleitet werden kann; so deriviren von C^2H^6 : $\text{C}^2\text{H}^3(\text{OH})^3$ u. $\text{C}^2(\text{OH})^6$: $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$. H^2O Essigsäurehydrat und $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ Oxalsäure. Es ist hieraus ersichtlich, dass die Basicität dieser Säuren, oder ihre Fähigkeit sich mit NH^3 zu verbinden, der Menge der austretenden Wassermoleküle entspricht.

Hr. Mendelejeff hält eine Trennung der Molecular- von den Atomverbindungen für durchaus unbegründet und auf der Unvollständigkeit der Begriffe über Atomigkeit beruhend.

Hr. Borodin theilt einige Beobachtungen über die Condensation des Valerianaldehyds mit. Während die Produkte, über welche ich schon früher referirt habe, nicht das Aldehyd regeneriren, erhielt Hr. B. durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur ein Condensationsproduct, das sich nicht mit saurem schwefeligsaurem Natron verbindet, aber bei der Destillation wieder Valerianaldehyd giebt.

Hr. Bauer hat gefunden, dass Kaninchen bei einer Nahrung von Heu und Weisskohl 35,6% Cellulose verdauen.

Die HH. Engelhardt und Latschinow haben in Fortsetzung ihrer Versuche über den Einfluss der Nitrogruppe gefunden, dass beim Erhitzen mit Kalilauge auf 130° das feste α -Nitrochlorbenzol (aus Chlorbenzol) Orthonitrophenol, das β -Nitrochlorbenzol dagegen flüchtiges Nitrophenol liefert. Die β -Verbindung zersetzt sich viel leichter als die α -Verbindung. Es stimmt dies damit überein, dass das Chloranilin aus α -Nitrochlorbenzol stärkere basische Eigenschaften hat, als das Chloranilin aus dem β -Nitrochlorbenzol. Es ist hiernach das Nitrophenol eine stärkere Säure als das Orthonitrophenol (α).

Durch Erhitzen von α -Nitrochlorbenzol mit Ammoniak bei 100° wurde ein Nitroanilin erhalten, das bei 141° schmolz und wahrscheinlich identisch ist mit dem β -Nitroanilin von Hofmann. Das α -Dinitrochlorbenzol von Jungfleisch (identisch mit demjenigen aus Dinitrophenol) giebt mit Toluidin leicht eine Verbindung, die in schön rothen flachen Nadeln krystallisirt und bei 135° schmilzt.

Aus dem Dichlorbenzol von Jungfleisch haben E. u. L. zwei isomere Dinitrodichlorbenzole dargestellt; das eine (α), in Blättchen

krystallisierend schmilzt bei 104° , das andere (β) bildet Nadeln die bei 101° schmelzen. Die Schmelzpunkte unterscheiden sich von den von Jungfleisch für dieselben Verbindungen angegebenen. Beide Dinitrodichlorbenzole geben beim Kochen mit Sodalösung isomere Dinitrochlorphenole $C^6H^2Cl(NO^2)^2.OH$; das α -Phenol, bei 80° schmelzend, ist identisch mit dem von Faust und Saame erhaltenen (Ann. Sup. VII, 194^o), das β -Phenol krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 70° und ist verschieden von dem β -Dinitrochlorphenol von Faust und Saame.

Den Angaben von Clemm entgegen (diese Berichte III, 126) halten E. und L. aufrecht, dass das Trinitochlorbenzol beim Kochen mit Wasser Pikrinsäure liefert.

Herr Maikopar hat aus den beiden isomeren Aethylnaphtolen von Schaeffer zwei Sulfosäuren dargestellt (α u. β); desgleichen aus den beiden Naphtolsulfosäuren (von Schaeffer) zwei Aethylverbindungen, γ - und δ -Aethylnaphtolsulfosäure $C^{10}H^6\left\{\begin{array}{l} O.C^2H^5 \\ SO^3H \end{array}\right.$, die mit den beiden ersten Säuren isomer sein sollen.

Sitzung der Chemischen Gesellschaft vom 2/17. April.

Hr. Engelhardt referirte über Untersuchungen des Fräulein Anna Wolkow und des Herrn Gudkow.

Fräulein Anna Wolkow hat eine ausführliche Arbeit über die isomeren Toluolsulfosäuren geliefert. Durch Schmelzen der reinen α -Sulfosäure (550 Gr.) von Engelhardt und Latschinow, mit Kalihydrat erhielt Fräulein Wolkow α -Kresol (185 Gr.) und Paraoxybenzoësäure (11 Gr.). Dieses Kresol siedet im Kohlensäurestrom bei 198° und ist identisch mit dem aus Paratoluidin erhaltenen. Mit PCl^5 giebt es Phosphorsäurekresol $(C^7H^7)^3.PO^4$, welches in Tafeln krystallisirt, die bei $67-69^{\circ}$ schmelzen, und Parachlortoluol, aus welchem Parachlorbenzoësäure erhalten wurde.

Das Chloranhydrid der Paratoluolsulfosäure $C^7H^7.SO^2.Cl$ krystallisirt aus Aether in rhombischen Tafeln, die bei 79° schmelzen, und zersetzt sich nur schwierig mit Wasser. Das Amid $C^7H^7.SO^2.NH^2$ krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 137° schmelzen. Es hat schwach saure Eigenschaften und giebt mit Kalihydrat eine in Wasser leicht lösliche, in glänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung $C^7H^7(SO^2.NHK)+H^2O$ die durch Kohlensäure leicht zersetzt wird. Das durch Einwirkung des Chlorids auf Paratoluidin gewonnene Toluid $C^7H^7.SO^2.(NH.C^7H^7)$ scheidet sich aus Alkohol in grossen Krystallen aus, die bei 117° schmelzen.

Durch Eindampfen der freien Parasulfosäure mit rauchender Sal-

petersäure wurde Dinitrotoluol $C^7H^6(NO^2)^p(NO^2)^m$ *) bei 71° schmelzend, und nur eine Nitrosulfosäure $C^7H^6(NO^2)^m(SO^3H)^p$ erhalten. Diese Sulfosäure ist identisch mit der von Märker und Otto erhaltenen, und zugleich mit der von Beilstein und Kuhlberg aus dem Metanitrotoluol gewonnenen; ihrer Constitution nach ist sie daher Metanitro-parasulfotoluolsäure. Ihr Barytsalz $C^7H^6(NO^2)(SO^3Ba) + H^2O$ krystallisirt in Blättchen. Durch Reduction mit Schwefelammonium wurde die Amidosulfosäure dargestellt. Das Chloranhydrid der Nitrosulfosäure $C^7H^7(NO^2)(SO^2Cl)$ ist flüssig. Das Amid $C^7H^6(NO^2)(SO^2.NH^2)$ krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln die bei 144° schmelzen. Das Paratoluid $C^7H^6(NO^2)(SO^2.NH.C^7H^7)$ schmilzt bei $130-131^{\circ}$.

Das Kaliumsalz der β -Sulfotoluolsäure von Engelhardt und Latschinow krystallisirt beständig aus Wasser und Alkohol in Warzen. Es ist aber wahrscheinlich eine Verbindung gleicher Aequivalente von Para- und Metasalz $\left. \begin{array}{l} C^7H^7(SO^3K)^p \\ C^7H^7(SO^3K)^m \end{array} \right\} + H^2O$. Beim Behandeln mit PCl^5 giebt es zwei Chloranhydride, ein flüssiges und ein festes. Das feste Chloranhydrid ist identisch mit dem aus der Parasulfosäure erhaltenen und giebt Parasulfosäure. Das flüssige giebt Metasulfotoluolsäure, aus welcher durch PCl^5 alsdann nur flüssiges Chloranhydrid erhalten wird. Das aus dem Metachlorid gewonnene Kaliumsalz $C^7H^7.SO^3K + \frac{1}{2}H^2O$ krystallisirt in glänzenden Nadeln und giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat Metakresol und Salicylsäure. Es gehört demnach diese Sulfosäure zur Metareihe. Die Benzoylverbindung des Metakresols ist flüssig, während diejenige des Parakresols fest ist.

Das Amid der Metasulfosäure $C^7H^7.SO^2.NH^2$ krystallisirt in Octaedern, die bei $153-154^{\circ}$ schmelzen. Es hat schwach saure Eigenschaften, zersetzt sich nicht beim Kochen mit concentrirter Kalilauge, und giebt eine krystallinische Verbindung $C^7H^7.SO^2.NHK$.

Von allen diesen Körpern hatte Fräulein Wolkow die schönsten Präparate dargestellt. Sie macht somit für das schöne Geschlecht Anspruch nicht nur auf Galanterie, sondern auch auf Anerkennung der Befähigung desselben zu mühsamen wissenschaftlichen Untersuchungen.

Hr. Gudkow hat Weizenkleie auf Furfurol untersucht um die Furfurol gebende Substanz nachzuweisen. Er constatirte zuerst, dass Cellulose, Amylum, Dextrin, Zucker und Albuminate, die angenommenen Bestandtheile der Kleie, nach der gewöhnlichen Gewinnungsweise kein Furfurol geben. Verdünnte Kalilauge ($1\frac{1}{2}\%$) entzieht der

*) Die Buchstaben neben den substituierenden Gruppen bedeuten die Stellung im Benzolkern, m = meta, p = para, o = ortho.

Kleie die furfurogebende Substanz, jedoch nicht vollständig; durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dagegen geschieht dies vollständig, so dass der Rückstand kein Furfurol mehr liefert. Durch Sättigen der schwefelsauren Lösung mit Kalk, und Verdunsten des Filtrates wurde ein dunkler Syrup erhalten, aus welchem durch Alkohol eine Gummisubstanz gefällt wurde, während in der Lösung Zuckersubstanz verblieb. Beide gaben bei der Destillation mit Schwefelsäure (1 Th. auf 3 Th. Wasser) Furfurol.

Durch sorgfältig angestellte Fütterungsversuche mit Weizenkleie an einem Schweine, hat Hr. Gudkow gefunden, dass die Furfurogebende Substanz sich in den Excrementen anhäuft, und wahrscheinlich gar nicht verdaut wird. Es ergab sich, dass die Excremente aus einer Verbindung von Cellulose mit furfurogebender Substanz bestehen, aus welcher letztere ebenso wie aus der Kleie durch Kalilauge und verdünnte Schwefelsäure entzogen wird. Hr. G. folgert, dass die Kleie 15—20% furfurogebende Substanz enthalte, und macht darauf aufmerksam, dass in den vorliegenden Analysen von Kleie die furfurogebende Substanz, je nach der Untersuchungsmethode, bald zu der Cellulose, bald zum Stärkemehl gezählt wurde (die Analysen gaben 5—10% resp. 25—30% Cellulose). Die Menge der Excremente beträgt 26,6% der angewandten Kleie, fast genau ebensoviel, als durch Behandeln der Kleie mit Diastase unlösliche Substanz erhalten wird. Da nun die furfurogebende Substanz nicht verdaut wird, so geben nur diejenigen Analysen einen richtigen Maasstab für den Nahrungswerth der Kleie, bei welchen die Nahrungsstoffe vermittelst Diastase bestimmt wurden.

Hr. Butlerow macht auf die geringe Reaktionsfähigkeit des Phosgens aufmerksam. Wie er früher gefunden bildet sich bei längerer Wirkung von Phosgen auf Zinkmethyl in zerstreutem Licht, ein krystallinischer Körper, welcher mit Wasser Trimethylcarbinol liefert. Bei eintägigem Erhitzen dagegen von Zinkmethyl mit Phosgen in zugeschmolzenen Röhren bei 100°, resp. 200° C. findet keine Reaktion statt.

Hr. Lwow hat durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Jodisobutyl $C(CH_3)_3I$ den isomeren Amylwasserstoff C^5H^{10} , das Tetramethylformen $C(CH_3)_4$, dargestellt. Dieser neue interessante Kohlenwasserstoff siedet bei $+9,5^\circ$, erstarrt bei -20° und schmilzt ebenfalls bei -20° . Die Dampfdichte betrug 37,0 bei 20° . Er verbindet sich nicht mit Brom. Hr. Lwow behält sich vor, diesen Kohlenwasserstoff näher zu untersuchen, denselben aus Chloraceton darzustellen, sowie auch den isomeren normalen Amylwasserstoff in den Kreis seiner Untersuchungen zu ziehen.

Hr. Gustavson hat seine Untersuchungen über Chlorbor fortgesetzt. Durch Erhitzen von Borsäureanhydrid mit 2 Th. PCl_5 auf

140° C. während 3—4 Tagen, gelingt es am besten BoCl_3 zu gewinnen. Zugleich bildet sich wahrscheinlich Boroxychlorid BoOCl_3 , welches beim starken Erhitzen Chlorbor ausscheidet. Dreifach Chlorphosphor wirkt bei 200° nicht auf Borsäure ein. PCl_3Br_2 wirkt ebenso wie Phosphorchlorid, unter Ausscheidung von Brom. Phosphorbromid giebt nur schwierig und in geringer Menge Brombor. Jodphosphor dagegen wirkt nicht. Natrium scheidet bei 150° aus dem Chlorbor Bor aus. Zinkstaub wirkt selbst bei 200° nicht. Bei der Einwirkung von BoCl_3 auf Essigsäure und Essigsäureanhydrid entsteht Aethylchlorid. Aus Aethylamin erhält man Chloraethyl. Hr. Gustavson untersucht jetzt die Wirkung des Chlorbors auf die Alkoloide (?). Es gelang ihm nicht durch Einwirkung von CN Ag und CNK auf BoCl_3 Cyanbor zu erhalten. Durch Natriumamalgam wird Bor ausgeschieden. *

Herr Wilm hat die Untersuchung des Dichloraethylamins begonnen. Das Dichloraethylamin $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}$ nach der Methode von Würtz dargestellt, ist ein gelbliches bei 91° siedendes Oel. An feuchter Luft zersetzt es sich unter Ausscheidung von Chlorwasserstoff-Aethylamin. Beim Erhitzen mit Aether bilden sich salzsaures Aethylamin, Aldehyd und eine stickstofffreie, leicht flüchtige Flüssigkeit von aromatischem Geruch — wahrscheinlich zweifach gechlorter Aethylaether. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160—175° findet eine analoge Zersetzung statt. Salpetersaures Silber fällt aus der Lösung nur $\frac{1}{3}$ des Chlorgehaltes aus. Unter den Zersetzungsproducten wurde salzsaures Aethylamin und eine chlorhaltige Säure constatirt. Hr. Wilm beabsichtigt die Einwirkung von Zinkaethyl auf Dichloraethylamin zu untersuchen.

Hr. Wroblewsky hat aus dem Orthobromparatoluidin vermittelst des Perbromids ein Dibromtoluol $\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_2$ erhalten, welches bei -20° erstarrt, bei 238—239° siedet und dessen spec. Gewicht bei 19° = 1,812. Die Nitroverbindung desselben $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_2(\text{NO}_2)$ schmilzt bei 86—87°; das daraus dargestellte Toluidin $\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_2(\text{NH}_2)$ schmilzt bei 95°. Mit diesem Dibromtoluol soll das durch Bromiren von Orthobromtoluol erhaltene identisch sein, ebenso die Nitroverbindung, dagegen soll die Amidoverbindung $\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_2(\text{NH}_2)$ isomer sein, weil sie bei 83° schmilzt. Durch Nitriren von Orthobromtoluol hat Herr W. zwei Nitrobromtoluole erhalten, ein festes, bei 55° schmelzend und bei 267° siedend, und ein flüssiges, das bei 269° siedet.

Hr. Wreden hat durch Erhitzen der Camphersäure mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,55) bei 160° Hydrocamphersäure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ erhalten. Sie schmilzt unter Wasser, löst sich und krystallisirt beim Erkalten in Warzen. In trockenem Zustande schmilzt sie bei 105°. Beim Erhitzen der Hydrocamphersäure sublimirt Camphersäureanhydrid. Das Kalksalz ist in Wasser leicht löslich, kry-

stallisirt nicht und enthält Wasser. Aus dem Ammoniaksalz wird durch Kupferlösung das Kupfersalz gefällt. Hr. Wreden hält die Existenz zweier Carboxyle in der Camphersäure noch nicht für bewiesen.

125. C. Friedel, aus Paris am 27. April.

In der Sitzung der Akademie vom 11. April berichtet Herr Bourgoïn über die Electrolyse der Stickstoffverbindungen, über welche schon berichtet worden ist.

Herr Deschamps beschreibt ein saures weinsaures Mangan-oxydkali, welches er in kleinen granatrothen Krystallen erhalten hat, die in Wasser sehr löslich, sehr veränderlich sind und die er gewonnen hat, indem er eine ungefähr bei 40° gesättigte Lösung von reinem Weinstein auf Mangansesquioxyd oder Bioxydhydrat goss. Es ist nothwendig, sorgfältig das Gefäss, in dem die Reaction vorgeht, abzukühlen. Die Krystalle haben die Formel $C_4H_4K(MnO)_6 + 2H_2O$. Die Lösung des schön rothen Salzes ist sehr veränderlich und begiint bei 50—60° sich zu sersetzen. Bei höheren Temperaturen vollzieht sich die Zersetzung fast augenblicklich unter lebhafter Sauerstoffentwicklung. Zu gleicher Zeit entfärbt sich die Flüssigkeit. Kali fällt die rothe Lösung nicht und Schwefelwasserstoff wie alle anderen Reductionsmittel entfärben sie.

Sitzung vom 18. April.

Herr H. Sainte Claire Deville zeigt der Akademie an, dass er das Gesetz der Zersetzung des Wasserdampfes durch Eisen studire und dass die beobachteten Erscheinungen in einigen hauptsächlichen Punkten sich den mechanischen Erscheinungen der Verdichtung und der Verdunstung nähern.

Herr Prat zeigt die Resultate seiner Untersuchungen über die Goldverbindungen an.

Nach ihm erhält man, je nach der Zusammensetzung des Königswassers, welches das Gold zu lösen dient, verschiedene Chlorverbindungen, in denen das Verhältniss des Goldes wechselt. Er erhält das Gold in schwammiger Form, wenn er eine zehnpromcenthaltige Lösung von anderthalbfach Chlorgold in der Kälte durch gepulvertes doppeltkohlensaures Kali sättigt, alsdann ein Aequivalent von demselben Bicarbonat in gesättigter Lösung auf ein Aequivalent Goldsalz zusetzt und schliesslich unter Hinzufügung von fünf Aequivalenten gepulverter Oxalsäure kochen lässt. Alles Gold schlägt sich in zusammenhängender Masse nieder.

Dieser Goldschwamm mit der Verbindung der Schwefelsäure und Jodsäure bis gegen 300° erwärmt, oxydirt sich sofort und wenn man

das Product in rauchender Salpetersäure löst und dann stark verdünnt, so erhält man einen braunen Niederschlag vom Goldprotosulfat. Das letztere verändert sich leicht im Lichte. Das Sesquisulfat des Goldes krystallisirt, aber schwer. Es ist purpurroth. Die Wärme zersetzt es nicht leicht. Wasser in grosser Menge zerlegt es in unlösliches Protosalz und in ein lösliches Persulfat.

Wenn man das Gold unvollständig löst, unter Anwendung von zu wenig Königswasser, was mit einem Ueberschuss von Chlorwasserstoff bereitet wurde und dann die Flüssigkeit mit Kaliumbicarbonat sättigt, so dass sich der entstandene Niederschlag löst, so erhält man eine orangegelbe Lösung. Diese Lösung trübt sich nach dem Filtriren bei 45° und giebt bei 60° oder höher ein olivengrünes Hydrat, welches eine der Formel Au_2O entsprechende Sauerstoffmenge enthält. Dieses Hydrat verliert sein Wasser an der Luft, wird beinahe schwarz und bildet dann harte Massen, mit glänzendem Bruch.

Das Licht wirkt nicht darauf ein. Es verliert seinen Sauerstoff bei 250° . Der Verfasser beschreibt noch ein Bioxyd AuO , das in gleicher Weise erhalten wird, wenn das Königswasser einen Ueberschuss von Salpetersäure enthält. Dasselbe bildet ein orangegelbes Hydrat und ist ebenfalls unveränderlich am Lichte. Auf 200° erhitzt entwickelt dasselbe Sauerstoff unter Aussprühen von weissen, hellleuchtenden Funken.

Hr. Debray legt eine Notiz über die Prüfung quecksilberhaltigen Silbers vor im Anschluss an die neulich der chemischen Gesellschaft mitgetheilten Thatsachen. Er hat die Methode von Levöl hinreichend genau gefunden für den gewöhnlichsten Fall, wenn nämlich die Menge des Quecksilbers gering ist; doch zieht er vor, das Quecksilber durch ohngefähr vierständiges Erhitzen der Probe im Muffelofen in einem kleinen Gaskohlentiegel zu verjagen. Die Gegenwart flüchtiger Metalle wie Zink z. B. ist kein Hinderniss und der Verlust in Silber ist verschwindend klein.

Hr. Reboul hat die Einwirkung von Jodwasserstoff und Chlorwasserstoff auf gebromtes Aethylen und Propylen studirt. Bei Jodwasserstoff wie bei Bromwasserstoff hat er isomere Verbindungen erhalten bei Abänderungen der Bedingungen des Versuchs; nur kommt es hierbei nicht auf die Concentration, sondern auf die Temperatur an. Chlorwasserstoff giebt immer dasselbe Product.

In der Kälte liefert bei $+4^{\circ}$ gesättigte Jodwasserstoffsäure das Jodhydrat des gebromten Aethylens C_2H_3BrJH , dessen Siedepunkt bei $141-142^{\circ}$ liegt und dessen Dichtigkeit 2,50 bei $+1^{\circ}$ beträgt. Mit alkoholischem Kali oder Alkohalnatrium behandelt, regenerirt dasselbe bromirtes Aethylen. Concentrirte Jodwasserstoffsäure liefert bei 100° ein Gemenge von Jodhydrat des gebromten Aethylens und von Jod-Bromäthylen. Das letztere siedet bei 160° unter theilweiser Zersetzung und

hat eine Dichtigkeit von 2,70 bei $+ 1^{\circ}$. Wenn der Jodwasserstoff verdünnt ist, wirkt er ebenso

Das Jodhydrat des gebromten Propylens erzeugt sich in der Kälte und ist eine Flüssigkeit von der Dichtigkeit von 2,20 bei 11° , die bei 148° siedet und sich etwas zersetzt. Kali zerlegt dasselbe in Jodwasserstoff und gebromtes Propylen.

Chlorwasserstoff reagirt nicht in der Kälte auf gebromtes Aethylen. Bei 100° , ob die Säure verdünnt oder concentrirt sei, bildet sich nur das Chlorhydrat des gebromten Aethylens C^2H^3BrHCl , das bei 81 bis 82° siedet und das specifische Gewicht 1,61 bei 14° hat. Alkoholisches Kali verwandelt dasselbe in gechlortes Aethylen. Mit dem gebromten Propylen bildet sich ein Chlorbrompylen, das unter Zersetzung bei 112 — 113° siedet und die Dichtigkeit 1,62 bei $+ 16^{\circ}$ hat.

Hr. Blondlot macht eine Mittheilung über schwarzen Phosphor, der sich nach seiner Angabe durch längere Berührung des Phosphors mit Quecksilber in der Hitze bildet. Die Farbe rührt von einer sehr geringen Menge färbender Substanz her, die in der Masse des Phosphors verbreitet ist. Diese Substanz kann mittelst Schwefelkohlenstoffs, in dem sie unlöslich ist, isolirt werden; sie enthält mitunter eine Spur Quecksilbers, mitunter auch gar nicht. Die schwarze Substanz scheint flüchtiger, als der Phosphor zu sein und findet sich in grösserer Menge in den ersten Theilen des destillirten Produktes.

Hr. Musculus, der schon früher ein in Wasser unlösliches Dextrin erhalten hat durch Erhitzen der Stärke mit krystallisirbarer Essigsäure, hat gefunden, dass dieses Dextrin, das aus Stärkekörnern, deren Organisation erhalten ist, besteht, löslich wird, wenn man es 10 bis 12 Stunden lang mit Wasser auf 100° erhitzt. Durch Abdampfen erhält man ein gelbliches Pulver, dem gewöhnlichen Dextrin ähnlich. Wenn man, statt bis zur Trockne abzdampfen, einhält bei Syrupdicke, so sieht man die Lösung nach einigen Tagen sich trüben. Sie scheidet auf Zusatz von Wasser ein weisses amorphes Pulver aus, das aus unlöslichem Dextrin besteht. Dasselbe löst sich in Wasser bei 50° , wird durch Abkühlen nicht wieder abgeschieden, dagegen wieder unlöslich durch Abdampfen bis zur Trockne; im festen Zustande wird es durch Jod bräunlich roth gefärbt, in Lösungen violett-roth. Man erhält dasselbe Produkt bei der Ueberführung der Stärke in Zucker mit Diastase, wenn man die Behandlung unterbricht, sobald sich die Flüssigkeit mit Jod violett-roth färbt. Der erhaltene Syrup wird nach dem Filtriren und Abdampfen durch Abkühlen fest, wenn man die Zuckerbildung nicht zu weit getrieben hat. Lässt man die Stärke mit Wasser, das etwas Schwefelsäure enthält, kochen, so erhält man auch ein unlösliches Dextrin, das aber andere Eigenschaften hat. Das Product, ohngefähr wie zuvor angegeben worden behandelt, wird in kleinen Körnchen, die aus concentrischen Schichten gebildet sind, erhalten.

Dieselben lösen sich in Wasser bei 50° und bilden sich wieder beim Abdampfen bis auf Syrupconsistenz. Das Jod färbt die Dextrinkörner nicht. Die beiden Modificationen haben dasselbe Rotationsvermögen $[\alpha] = +208^\circ$.

Hr. Henry beschreibt die Chlor- und Bromnitroäther des Glycerins, sowie die Produkte, die er durch Einwirkung von Chlor-Jod und unterchloriger Säure auf Allylverbindungen erhalten hat (s. d. Ber. No. 6 u. 7).

Hr. Béchamp kommt auf seine früheren Versuche über die Umwandlung der Albuminsubstanz durch Einwirkung von übermangansaurem Kali zurück. Die Resultate des Verfassers sind nämlich in Zweifel gezogen worden und konnten durch andere Chemiker nicht bestätigt werden. Derselbe giebt daher die genaueren Bedingungen des Versuches an und hält seine frühere Behauptung aufrecht. Ich beschränke mich darauf, hier das anempfohlene Verfahren mitzuthellen: 20 Gramm reiner trockner Albuminsubstanz (frei von Fettsubstanz und Zucker), 60 bis 75 Gramm reinen krystallirten übermangansauren Kalis werden mit 200—300 Cubike. Wasser in einer Flasche in Berührung gebracht. Es ist zweckmäßig, die organische Substanz sich zunächst wohl durchwässern zu lassen. Das Gemisch wird dann bei 60--80° auf dem Wasserbade unter Umschütteln erhitzt. Sobald Entfärbung eingetreten ist, bringt man aufs Filtrum und wäscht aus. Die Flüssigkeit wird durch basisch essigsaures Blei unter Vermeidung eines Ueberschusses gefällt. Man sammelt dann den Bleiniederschlag, wäscht ihn aus; die Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff gefällt, wobei man etwas zurückstellt, um den Ueberschuss von Schwefelwasserstoff zu nehmen.

In der sauren Flüssigkeit erzeugt Quecksilbernitrat einen weissen Niederschlag. Man fügt von diesem Salz und Barytwasser hinzu, bis die nahezu neutral gewordene Flüssigkeit das Quecksilbersalz nicht mehr fällt, oder bis Barytwasser einen bleibenden Niederschlag erzeugt. Der Niederschlag, mit destilirtem Wasser gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, liefert eine saure Flüssigkeit, die mit reinem kohlen-saurem Baryt im Ueberschuss gesättigt, filtrirt und auf dem Wasserbade abgedampft, einen Rückstand läßt, den man mit Alkohol von 95% auszieht. Die alkoholische Lösung geseht in der Regel beim Eindampfen in einen Krystall von Harnstoff. Die concentrirte Lösung giebt mit Salpetersäure eine Masse von krystallinischen Blättchen von salpetersaurem Harnstoff. Die Krystalle entwickeln mit dem Reagens von Milon, in der Kälte behandelt, ein Gas, das viel Stickstoff enthält. Die Menge des Stickstoffs beträgt im Verhältniss zur Kohlen-säure in der Regel mehr als der Harnstoff liefern sollte. Man muss bedauern, dass Hr. Béchamp den Harnstoff nicht rein dargestellt und analysirt hat.

Die Chemische Gesellschaft hat am 15. April keine Sitzung gehabt.

126. R. Gerstl, aus London am 30. April.

Prof. Roscoe, seit mehreren Jahren mit Untersuchungen über Vanadium beschäftigt, gab in der jüngsten Sitzung der Chemical Society einen erschöpfenden Vortrag über dieses bisher so wenig verstandene Metall. Vanadium (der Name ist abgeleitet von Vanadis, ein Beinamen der Skandinavischen Göttin Freia) wurde 1830 von Sefström entdeckt, der die wichtigsten Eigenschaften des neuen Elementes bestimmte. Die Reactionen, die das Vanadium von allen andern Elementen unterscheiden, sind: 1) Die Bildung eines löslichen Natronsalzes, wenn Vanadiumverbindungen mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen werden; 2) die Bildung eines unlöslichen Vanadiumsalzes, wenn der Lösung eines Vanadiumsalzes Salmiak zugesetzt wird; 3) die Erzeugung einer schönen blauen Lösung, wenn dieses Ammoniaksalz, gelöst in Salzsäure, mit Reductionsmitteln, etwa Oxalsäure, erwärmt wird.

Sefström, durch Umstände verhindert seine Untersuchungen des neuen Metalles fortzusetzen, übergab seine Präparate Berzelius, und es sind die Arbeiten des grossen Schweden, denen wir unsere bisherigen Kenntnisse über das Vanadium verdanken. Berzelius zufolge hat Vanadium das Atomgewicht 68,5, bildet drei Oxyde, nämlich VO, VO₂ und VO₃ (letztere Verbindung als Vanadinsäure bezeichnet) und ein Chlorid, VCl₃. Als Rammelsberg 1856 die Beobachtung machte, dass Vanadinit, ein Mineral bestehend aus vanadinsaurem Bleioxyd und Bleichlorid, isomorph sei mit Apatit, Pyromorphit und Mimetesit, Mineralien, die Phosphorsäure und Arsensäure enthalten, da entstand die Frage, ob die Sauerstoffverbindung des Vanadiums im Vanadinit nicht etwa die Zusammensetzung V₂O₅ besässe? Es lag kein Grund vor, die Genauigkeit der Berzelius'schen Analysen in Zweifel zu ziehen, und es war somit die obenerwähnte Isomorphie als eine Ausnahme zum Mitscherlich'schen Gesetze anzusehen.

Vor einigen Jahren kam Prof. Roscoe in den Besitz einer an Vanadium ziemlich reichen Quelle, und er beschloss sich durch eigene Versuche zu überzeugen, ob es im erwähnten Falle sich wirklich um eine Ausnahme vom Gesetze der Isomorphie handle. Die Lösung der scheinbaren Anomalie war bald gefunden. Die von Berzelius als Vanadium bezeichnete Substanz war nicht das Metall, sondern ein Oxyd desselben, und das Atomgewicht des Metalles ist 68,5—16 = 52,5 oder vielmehr nach Prof. Roscoe's genaueren Bestimmungen 67,3—16 = 51,3. Der Irrthum in Berzelius's Arbeiten muss zugeschrieben werden der Gegenwart einer geringen Spur von Phosphor, welcher die Reduction der Vanadinsäure im Wasserstoffstrome unmöglich machte. Prof. Roscoe's Berichtigung gemäss muss Berzelius's Vanadinsäure VO₃ als V₂O₅ angesehen werden, und dies erklärt nun mit einemmale die Isomorphie des Vanadinites mit den

Mineralien der Pyromorphitgruppe. Das Chlorid VCl_3 ist nun erwiesenermaassen ein Oxychlorid $VOCl_3$; der von Berzelius als Metall angesehenen Körper ist nach Prof. Roscoe V_2O_3 . Der Vortragende fuhr fort die Analogien der Vanadinsäure mit den entsprechenden Oxyden des Phosphors und des Arsens darzulegen. Alle natürlich vorkommenden Vanadiumverbindungen sind dreibasisch; dass Vanadinsäure wirklich dreibasisch ist, wird bewiesen durch den Umstand, dass wenn man Vanadinsäure mit kohlensaurem Natron zusammenschmilzt, drei Atome CO_2 frei gemacht werden und dass dabei das orthovanadinsäure Natron, $Na_3V_2O_8$ entsteht (entsprechend dem $Na_3P_2O_8$); die sogenannten Mono-Vanadinverbindungen sind einbasische Salze, welche analog den Phosphorverbindungen, als Meta-vanadate bezeichnet werden könnten.

Alle diese Thatsachen weisen klar darauf hin, dass Vanadium, bisher in keinem definitiven Verhältnisse zu den andern Elementen stehend, nunmehr als ein Glied der wohl bekannten Dreiwertigkeits-Gruppe der elementaren Körper zu betrachten ist.

Prof. Roscoe beschrieb ausführlich die Darstellung und die Eigenthümlichkeiten der verschiedenen Vanadiumverbindungen. Ich gebe hier bloss das wieder, was in des Untersuchers Resultaten neu war.

Dreifach-Brom-Vanadium, VBr_3 , entsteht beim Durchleiten von Bromdämpfen über in Röhren zur Rothgluth erhitztes V_2O_3 gemengt mit Holzkohle. Es ist eine sehr unbeständige Verbindung. Erhitzt in der atmosphärischen Luft verliert es alles Brom und verwandelt sich in Vanadinsäure. Es ist leicht löslich in Wasser ohne dass Brom frei gemacht oder Bromwasserstoffsäure gebildet würde. Die Verbindung wurde analysirt mittelst Lösen in Wasser, Niederschlagen des Broms durch salpetersaures Silberoxyd, und Bestimmung des Vanadiums im Filtrate als V_2O_5 .

Vanadium-Oxytribromid, $VOBr_3$. Eine dunkelrothe transparente Flüssigkeit, die in Berührung mit der Luft weisse Dämpfe ausstösst; sie wird erhalten, wenn man Brom über zur Rothgluth erhitztes V_2O_3 leitet. Es zersetzt sich leicht beim Erwärmen in der Luft, kann aber *in vacuo* destillirt werden; unter 100 Millim. Druck siedet es bei ungefähr 130° . Vanadium-Oxytribromid ist leicht löslich in Wasser, die Lösung ist gelb gefärbt. In einer solchen Lösung wurden Brom und Vanadium, nach vorheriger Reduction mittelst schwefliger Säure, bestimmt, und die Analyse führte zur obigen Formel.

Vanadium-Oxydibromid, $VOBr_2$. Ein gelbbrauner fester Körper, erhalten beim langsamen Zersetzen des Vanadium-Oxytribromids. Es ist leicht zerfliesslich, und verliert beim Erhitzen in freier Luft alles Brom.

Vanadium und Jod. Die bisherigen Versuche eine Verbindung zu erhalten, waren fruchtlos.

Von den Metallsalzen des Vanadiums dürften die folgenden erwähnenswerth sein:

Orthovanadinsaures Natron, $\text{Na}_3\text{VO}_4 + 16\text{H}_2\text{O}$. Schmilzt man 1 Mol. V_2O_5 mit 3 Mol. Na_2CO_3 so lange bis keine Kohlensäure mehr entweicht, so bleibt ein dreibasisches Vanadiumsalz zurück. Die weisse krystallinische Masse wird in Wasser gelöst und zur Lösung gegeben, wodurch die Flüssigkeit sich in zwei Schichten scheidet; die untere erstarrt bald zu einer Masse von nadelförmigen Krystallen, welche nach Auswaschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe analysirt wurden. Wird dieses Salz wiederholt umkrystallisirt, so erleidet es eine allmälige Zersetzung; es bildet sich das Tetranatrium-Salz der Vanadinsäure und kaustisches Natron.

Vanadinsaures Tetranatrium, $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 + 18\text{H}_2\text{O}$. Es krystallisirt in schönen sechsseitigen Tafeln. Ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; wird durch letztern aus wässerigen Lösungen in silberglänzenden weissen Schuppen niedergeschlagen. Es verliert, wenn erhitzt bis auf 100° , 17 Moleküle Wasser.

Die entsprechenden Calcium- und Barium-Verbindungen, $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ und $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ werden erhalten als weisse Niederschläge beim Eintragen von den resp. Chloriden in die Lösung des obigen Natronsalzes. Das Kalksalz hat $2\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser, das Bariumsalz ist wasserfrei.

Orthovanadinsaures Bleioxyd, $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$, wird erhalten als lichtgelbes unlösliches Pulver beim Niederschlagen des dreibasischen Natronsalzes durch ein lösliches Bleisalz.

Vanadinit, $(\text{Pb}_3\text{VO}_4)_3\text{PbCl}_2$, kann künstlich erzeugt werden durch Zusammenschmelzen von Vanadinsäure, Bleioxyd und Bleichlorid in den obigen Proportionen, und Chlornatrium im Ueberschusse. Nach dem Abkühlen wird die graue krystallinische Masse ausgewaschen bis alle löslichen Chloride entfernt sind. Die Analyse erwies, dass die Verbindung identisch ist mit dem natürlich vorkommenden von Rammelsberg bestimmten Vanadinit.

Basisch Vanadinsaures Bleioxyd, $(\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7)_2, \text{PbO}$. Erhalten durch Eintragen von essigsaurem Bleioxyd in eine Lösung von Zweifachnatrium-Vanadat. Es ist ein blassgelbes, in Wasser unlösliches Pulver.

Orthovanadinsaures Silberoxyd, Ag_3VO_4 , erscheint als orangegelber Niederschlag, wenn Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in eine frisch bereitete Lösung des Orthonatronsalzes gegossen wird. Das Silbersalz ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

Das basische vanadinsaure Silberoxyd, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$, wird bereitet durch Mischung einer Lösung des correspondirenden Natronsalzes mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Es bildet einen gelben

nichten krystallinischen Niederschlag. Dieses sowie das vorige Silber-
salz können analysirt werden mittelst Lösen in Salpetersäure, Fällen
des Silbers als Chlorid, und Abscheidung des Vanadiums als Vana-
dinsäure, V_2O_5 .

Bezüglich der Darstellung des metallischen Vanadiums nennt
Prof. Roscoe als die beste Methode die Reduktion des Vanadium-
chlorids mittelst Natriums im Wasserstoffstrome bei Rothglühhitze.
Das Metall absorbiert Wasserstoff und ist in diesem Zustande selbst-
entzündlich, wenn es der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, und
das Produkt der Verbrennung ist die Bildung von Wasser und von
Untervanadinsäure, V_2O_4 .

Die Eingangs erwähnte Quelle für Vanadium ist ein Nebenpro-
duct, das gewonnen wird bei der Bereitung von Kobalt aus den
kupferhaltigen Schichten des untern Keuper Sandsteines der Trias
in Alderley Edge, in der Grafschaft Chester. Im Ganzen befolgte
Prof. Roscoe Sefström's Methode zur Gewinnung des Vanadiums
in der Form von vanadinsaurem Ammoniak, welches letztere als Aus-
gangspunkt für die Bereitung aller andern Vanadinverbindungen diente.

Am selben Abende brachte Prof. Hofmann zur Kenntniss der
Anwesenden einige interessante Thatsachen, die er an der Verbin-
dung CH_2N_2 , erhalten bei Behandlung von Schwefelharnstoff mit
Silber, beobachtet hatte. Hr. Hofmann gab ferner eine kurze Mit-
theilung über das von Krämer und Pinner entdeckte Chloral,
welches sich durch seinen höhern Siedepunkt von dem gewöhnlichen
Chloral unterscheidet.

Preis-Ausschreibung.

Die philosophische Facultät der Universität Göttingen stellt
folgende Preisaufgabe:

Speculative Constructionen haben über die Constitution der Ma-
terie kein haltbares Ergebniss geliefert. Es bedarf der Induction aus
den Resultaten mannigfacher exacter Untersuchungen, um die für die
verschiedensten philosophischen Interessen hochwichtigen Fragen zu
beantworten, ob die bekannten chemischen Elemente als ursprünglich
verschiedene Stoffe oder als irgendwie gebildete Derivationen einer
identischen Grundmaterie aufzufassen, und wie in beiden Fällen die
Formeln, welche ihre charakteristischen Eigenschaften ausdrücken wür-
den, als Glieder einer Reihe anzuordnen sind. Die wichtigste Vor-
arbeit hierzu ist die exacte Bestimmung der Atomgewichte dieser
Elemente.

Obwohl durch die klassischen Untersuchungen von J. S. Stas die
Atomengewichte des Chlors, Broms, Jods, des Kaliums, Natriums,

Lithiums, des Bleis, Silbers, des Schwefels und Stickstoffs mit ausserordentlich grosser Schärfe und möglicher Vermeidung constanter Fehler neu ermittelt und die wahrscheinlichen Fehler der Endresultate berechnet sind, so umfassen diese Arbeiten doch nur etwa den sechsten Theil der bis jetzt bekannten Elemente, während die Atomengewichte der übrigen Elemente bald eine grössere, bald eine geringere Zuverlässigkeit besitzen.

Die philosophische Honoren-Facultät der Georgia-Augusta, der grossen Schwierigkeiten sich bewusst, welche mit diesen Untersuchungen verbunden sind, macht mit voller Würdigung der eben genannten Arbeiten zum Gegenstand der Preisaufgabe der Beneke'schen Stiftung für das Jahr 1870 eine neue durchaus exacte Bestimmung der Atomengewichte der Erdmetalle, zugleich mit der Feststellung der Fehlergrenzen der gewonnenen Resultate; sie verlangt ferner eine kritische Bearbeitung des in dieser Beziehung vorhandenen wissenschaftlichen Materials. Die Facultät würde daneben die Frage gern erörtert sehen, ob die Hypothesen von Prout und Dumas zu verwerfen sind, oder ob die noch vorhandenen Unterschiede zwischen jenen Hypothesen und den Beobachtungen durch genügende chemische oder physikalische Gründe sich erklären lassen.

Die Bearbeitungen dieser Aufgabe sind bis zum **31. August 1872** dem Decan der philosophischen Facultät zu Göttingen in deutscher, lateinischer, französischer oder englischer Sprache einzureichen; auch muss in üblicher Weise jede eingeschickte Arbeit mit einem Motto und mit einem versiegelten, den Namen und die Adresse enthaltenden Couvert, welches dasselbe Motto trägt, versehen sein.

Der erste Preis wird mit **500 Thalern Gold in Friedrichsd'or**, der zweite oder das Accessit mit **200 Thalern Gold in Friedrichsd'or** honorirt werden. Die Vertheilung der Preise findet im Jahre 1873 am **11. März**, dem Geburtstage des Stifters, in öffentlicher Sitzung der Facultät statt.

Gekrönte Aufgaben bleiben unbeschränktes Eigenthum der Verfasser.

Im Uebrigen sind über die Beneke'sche Stiftung die Göttinger gelehrten Anzeigen vom 2. April d. J. zu vergleichen.

Für die nächste Sitzung (9. Mai) ist angekündigt:

- 1) V. Meyer: Ueber die Einwirkung des Chloracetyls auf Chloralhydrat.
- 2) P. Groth: Ueber Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung bei Benzol-Derivaten.

Berichtigungen:

- In No. 2:
 S. 98, Zeile 12 von oben lies 50° statt 80° ;
 Zeile 14 von oben lies Chlorbenzol statt Chlorphenol.
- In No. 7:
 S. 341, Zeile 6 von unten fehlt: $+ H_2O$.
 S. 341, Zeile 10 von unten lies Pelouze statt Pelonge.
 S. 341, Zeile 17 hinter „Leichtigkeit“ fehlt: „durch Silberoxyd“.
 S. 341, Zeile 18 lies: Jodsilber statt Jodäther.
 S. 342, Zeile 28 lies: C . OH statt C (in der dritten Structurformel).
 S. 342, Zeile 29 lies: C . OH statt C (in der zweiten Structurformel).
 S. 344, Zeile 5 u 6 lies: Die v. R. beschriebene charakteristische Silberverbindung des Schwefelharnstoffs statt Den v. R. beschriebenen Niederschlag von salpetersaurem Schwefelharnstoff.
 S. 344, Zeile 10 lies: CSH_4N_2HCl statt CSH_4N_3HCl .

Sitzung vom 9. Mai.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Der Präsident eröffnet die Sitzung mit einer Lebensskizze des am 24. April d. J. verstorbenen Mitgliedes der Gesellschaft, Hrn. O. Hermann in Schönebeck:

Otto Julius Theodor Hermann wurde geboren zu Schönebeck bei Magdeburg den 6. Februar 1806. Er war der jüngste Sohn des am 1. September 1846 verstorbenen Commerzienraths Dr. Carl Samuel Lebrecht Hermann. Letzterer war der Besitzer der Raths-Apotheke in Zerbst und später der Apotheke in Gr.-Salze. Im Jahre 1796 machte derselbe der Königl. Regierung in Berlin den Vorschlag, die Abfälle und Rückstände der Saline von Schönebeck nach ihrer resp. chemischen Beschaffenheit zu verarbeiten und zu neuen Producten zu verwerthen. Der in Berlin zur damaligen Zeit lebende Prof. Hermbstädt, dem diese Angelegenheit zur Begutachtung überwiesen wurde, erkannte schnell die Richtigkeit und Lebensfähigkeit des von Hermann projectirten Werkes und widmete demselben von Anfang an ein reges Interesse und eine thatkräftige Unterstützung.

Schon im Jahre 1797 wurden Hermann auf dem sogenannten Salinenheger einige Gebäude zur Anstellung seiner Versuche überwiesen, und ist dieses Jahr als Gründungsjahr der jetzt bestehenden chemischen Fabrik zu betrachten. Der Betrieb wurde anfangs aus Mitteln des Staates bestritten und Hermann nur als technischer Leiter der Fabrik eingesetzt.

Wohl nur ausschliesslich in Folge der kriegerischen Ereignisse der Jahre 1806—1813, welche lähmend auf das neue Unternehmen wirkten, beschloss die Regierung, den Betrieb der Fabrik einzustellen. Hermann indessen, von der Rentabilität seines Unternehmens überzeugt, übernahm pachtweise Gebäude und Grundstücke, auf welchen die jetzige Fabrik steht, auf eigene Rechnung und ist seit dieser Zeit der Betrieb der Fabrik in den Händen der Familie geblieben.

Der Sohn des Gründers der Fabrik, Otto Hermann, genoss seine wissenschaftliche Ausbildung auf dem Dom-Gymnasium und später auf der Handels-Schule zu Magdeburg. Nach absolvirtem Examen trat er bei dem Apotheker Bley in Bernburg als Lehrling ein und studirte dann drei Semester in Göttingen, wo er hauptsächlich

die Vorlesungen von Hausmann und die seines väterlichen Freundes Stromeyer besuchte; 1829 begab er sich zur Fortsetzung seiner Studien nach Berlin, wo er in der Person des verstorbenen Apothekers Wilh. Rose, in dessen Hause er wohnte, einen väterlichen Freund fand, durch ihn in die Kreise dieser hochgeachteten Familie eingeführt wurde und den Mitgliedern der Letzteren, namentlich dem verstorbenen Prof. Heinr. Rose ein treues und dankbares Andenken bis zu seinem Ende bewahrte.

Im Jahre 1830 begab er sich zur Vollendung seiner wissenschaftlichen Ausbildung in Begleitung des jetzigen Prof. Buff in Giessen nach Paris, wo er im Laboratorium von Gay-Lussac arbeitete und dort ein Freund von Pelouze wurde. Nach einjährigem Aufenthalte in Paris ging Hermann nach Thann, um in der Fabrik von Charles Kestner durch einen längeren Aufenthalt daselbst seine technischen Kenntnisse zu vermehren.

Hierauf trat er in sein väterliches Geschäft als Mitarbeiter ein, das sich damals schon, ausser mit der Anfertigung zahlreicher pharmaceutischer Producte mit der Fabrikation der Soda nach dem Leblanc'schen Verfahren, wenn auch nur in kleinerem Maassstabe beschäftigte.

In dieselbe Zeit fällt auch der Bau der ersten Schwefelsäurekammer aus Blei von circa 60,000 Cubkf. Inhalt, wohl eine der ersten und grössten, welche in diesem Maassstabe in Deutschland ausgeführt worden sind.

Vom Jahre 1840 an trat Adolph Rose, der jetzige Director der chemischen Fabrik zu Schöningen, als Chemiker in die Hermannsche Fabrik ein und stand der Verstorbenen in Gemeinschaft mit dem Letzteren dem alternden Chef in der technischen Leitung der Fabrik treu zur Seite.

Im Jahre 1846, nach erfolgtem Ableben seines Vaters, übernahm Otto Hermann selbständig die Fabrik und von dieser Zeit an war es sein Hauptbestreben, neben der Anfertigung pharmaceutischer Präparate seine ganze Thätigkeit und die ihm zur Disposition stehenden Mittel der Erweiterung und Vervollkommnung der von seinem Vater gegründeten Sodafabrik zu widmen. Von dieser Zeit an trat ein bedeutender Umschwung im Betriebe der Fabrik ein, indem die Production der pharmaceutischen Präparate mehr und mehr in den Hintergrund, die Sodafabrikation dagegen und die damit eng verbundenen Nebenproducte mehr in den Vordergrund traten. Es hat speciell die Sodafabrikation der Schönebecker Fabrik durch Umsicht und Leitung des Verstorbenen einen derartigen Aufschwung genommen, dass dieselbe den inländischen gleichnamigen Werken wohl ebenbürtig zur Seite steht.

Seit dem Jahre 1859 wendete Otto Hermann seine Aufmerk-

samkeit auch dem durch England zuerst eingeführten künstlichen Dünger, den sogenannten Superphosphaten zu, deren Production in den nachfolgenden Jahren sich sehr erweiterte und eine beträchtliche Ausdehnung der Anlagen in der Schwefelsäure-Fabrikation erforderlich machte.

Neben der geschäftlichen Thätigkeit von Otto Hermann waren es besonders die communalen Angelegenheiten seiner Vaterstadt, die seine Zeit vielfach in Anspruch nahmen. Er hat für das Interesse der Stadt in der wohlthätigsten Weise gewirkt. Aber auch das Wohl des Vaterlandes lag ihm am Herzen und im Interesse desselben opferte er einen grossen Theil seiner Zeit, aber leider auch seiner Gesundheit. Seine parlamentarische Thätigkeit begann im Jahre 1849 mit seinem Eintritt in die damalige erste Kammer; später wirkte er in der zweiten Kammer als Vertreter seines Kreises, sowie der Städte Weissenfels und Magdeburg, gehörte stets den liberalen Fractionen des Abgeordnetenhauses an und blieb denselben auch treu, bis im Jahre 1862 eine schwere Krankheit sein Ausscheiden erforderlich machte.

Schon seit früher Jugend ein grosser Blumenfreund, widmete er nach Wiederherstellung seiner Gesundheit seine Mussestunden der Pflege seiner Blumen und Obstgärten, sowie der von ihm angelegten Treibhäuser und gelten diese in den Augen von sachverständigen Gartenfreunden als Muster-Anlagen.

Sein Ableben erfolgte in seinem rüstigsten und ungeschwächten Mannesalter plötzlich und ohne vorhergegangene Krankheit am 24. April in Folge eines Herzschlages.

Es wurden dann zu auswärtigen Mitgliedern gewählt
die Herren:

L. v. Babo, Dr. phil., Hofrath, Freiburg i. Br.,
Aug. Bollert, Lehrer a. d. Gewerbe-Schule, Cassel,
H. Byk, Dr. phil., Leipzig,
M. Epting, Griesheim b. Höchst a. M.,
J. H. Gladstone, Ph. D., F. R. S., London,
Liebermeister, Dr. phil., Fabrikbesitzer, Unna,
Säuberlich, Chemiker, Chemnitz,
Aug. Seyfert, Dr. phil., Braunschweig,
Ed. Siegwart, Chemiker, Stolberg b. Aachen.

Für die Bibliothek ist eingegangen: Sull' Ozono, note e riflessioni di Giuseppe Bellucci. (Vom Verf.)

Mittheilungen.

127. A. Oppenheim: Ueber die Umwandlung organischer Jodide in Bromide.

(Vorgetragen am 25. April vom Verfasser; eingegangen am 9. Mai.)

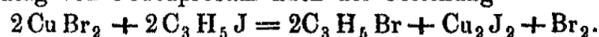
Die organischen Verbindungen der verschiedenen Halogene entstehen nicht sämmtlich mit derselben Leichtigkeit und zeigen nicht durchweg dieselben Reactionen. Die sich hieraus ergebende Nothwendigkeit, eine derselben in die andere verwandeln zu können, hat zuerst Berthelot auf die Entdeckung geführt, dass Jodkalium Chloride in Jodide umsetzt. In dem Quecksilberchlorid habe ich später ein Mittel gefunden, umgekehrt organische Jodide in Chloride überzuführen, und das Bromid desselben Metalles zeigte sich fähig, sein Brom, meistens jedoch nur zur Hälfte, gegen Jod umzutauschen und so neben Jodbromquecksilber eine organische Bromverbindung zu bilden. Hierbei kommt nur die Hälfte des Metallsalzes zur Ausnutzung (d. Berichte II, 571). Wenn es sich, wie in meinem Falle, darum handelt Bromallyl zu bilden, so zeigt diese Methode einen weiteren Nachtheil, weil das Lösungsmittel, Aceton oder Alkohol, auf das Bromallyl einwirkt und Nebenproducte entstehen, welche sich durch Fractionirung nicht entfernen lassen. Wenn man durch eine alkoholische Sublimatlösung aus Jodallyl Chlorallyl bildet, so entsteht nebenbei allerdings auch Allyl-Aethyläther. Der Siedepunktunterschied zwischen diesen Körpern (18°) ist jedoch völlig hinreichend, um durch Destillation reines Chlorallyl zu erhalten*), während die Siedepunkte von Aethyl-Allyläther und Bromallyl sich um nur 10° von einander unterscheiden. Mein Flüssigkeitsgemisch, das zwischen 65 und 75° siedete und aus welchem ich Fractionen abschied, die von 69—71° und von 71—73° siedeten, gab deshalb in allen seinen Theilen einen etwas zu niedrigen Bromgehalt.

Ich habe darum nach einer Reaction gesucht, welche diese Nachtheile nicht zeigt und endlich in dem Kupferbromid ein Salz gefunden, welches mit der grössten Leichtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur Jodide zersetzt und deshalb die angeführte Nebenreaction ausschliesst.

Zweifach-Bromkupfer löst sich sehr reichlich in Alkohol. Wenn man diese Lösung mit Jodallyl mischt, so entsteht, gerade als han-

*) Tollens nimmt an (s. diese Berichte Jahrg. II, S. 82), dass das so bereitete Chlorallyl nicht rein sei. Er selbst hat bei einer andern Darstellungsmethode statt 44° den Siedepunkt 46°—47° gefunden. Ich stelle deshalb hier noch einmal die Resultate zusammen, welche diese Meinung als unhaltbar erscheinen lassen. Die Theorie erfordert für C_3H_5Br 47.06 C und 6.54 H neben 46.40 Br. Gefunden wurde für die von 43—44° siedende Fraction C 46.91, H 7.16, Br 46.42; für die von 46—47° siedende Fraction C 49.80 und H 7.80. (Bull. Soc. Chim. 1866 II, 4.)

delte es sich um eine Reaction zwischen zwei Salzen, sofort ein dicker Niederschlag von Jodecuprosam nach der Gleichung



Das freiwerdende Brom aber lagert sich an einen Theil des Bromallyls an und verhindert wiederum diesen Körper rein zu erhalten.

Bei gesättigten Verbindungen ist dagegen das Freiwerden von Brom unschädlich. Die Reaction ist um so werthvoller, als auch eine wässrige Lösung des Kupferbromides dieselbe eingeht. Jodamyl mit einer wässrigen Lösung von Kupferbromid wenige Stunden auf 110° erhitzt, fand sich vollständig in Bromamyl umgesetzt.

Diese Untersuchung, die aus dem Wunsche hervorging, den Siedepunkt des Bromallyls zu controliren, hat freilich dieses Resultat nicht erreicht. Die Meinung, welche sich durch Analysen kaum entscheiden lässt, dass bei der leichten Reducirbarkeit der Ameisensäure, die Reaction der Oxalsäure auf Glycerin neben ameisensaurem Allyl auch ameisensaures Isopropyl erzeugt, das so gewonnene Bromallyl also Bromisopropyl enthält, erhält dagegen eine Stütze in dem folgenden Versuch.

Wenn man reines Jodallyl, das zwischen 100° und 103° siedet, mit Oxalsäure anhaltend erhitzt und die erkalteten Dämpfe zurückfließen lässt, so bildet sich nicht nur Ameisensäure, sondern das Jodür zeigt nach einigen Tagen eine solche Veränderung, dass sein Siedepunkt um 10° heruntergedrückt ist. Es geht dann vollständig zwischen 90° und 95° über.

Auch wenn man Milchsäure und Nitrobenzol mit Oxalsäure erhitzt, entsteht Ameisensäure; aber freilich ohne dass diese Substanzen reducirt würden.

Berliner Universitäts-Laboratorium, April 1870.

128. C. A. Martius und P. Mendelssohn-Bartholdy: Zur Kenntniss des Chlorals.

(Vorgetragen von Hrn. Martius in der Sitzung vom 25. April; eingegangen am 17. Mai.)

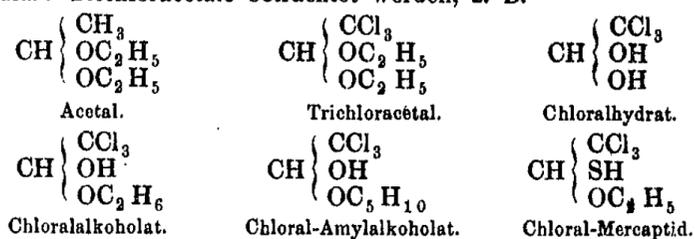
Mit Versuchen über die Bildungsweise des Chloralhydrats beschäftigt, war es für uns von Interesse, von verschiedenen Präparaten des Handels, deren Reinheit durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und Aether und nachheriges Auspressen erreicht sein sollte, zu prüfen; auch waren wir über die so sehr abweichenden Angaben über Schmelz- und Siedepunkte des Chloralhydrats aufmerksam gemacht, dass trotz Abwesenheit von freiem Chlor oder Salzsäure und trotz genügender Löslichkeit und homogenem Aussehen mit dem

Chloralhydrat vermischt sich Körper finden könnten, deren abweichende chemische Constitution zu den schwankenden Angaben über die Eigenschaften, vielleicht auch über seine physiologischen Wirkungen Veranlassung gegeben haben können. — Besonders leitete uns dabei die Differenz der Siedepunkte, und es gelang uns in der That, auf einfache Weise eine Reihe von Verbindungen darzustellen, von welchen einige leicht zu den erwähnten Verwechslungen beitragen konnten und deren Existenz auch wissenschaftliches Interesse bietet.

Schon J. Personne*) hat darauf aufmerksam gemacht, dass sich das Chloral gleich wie mit Wasser auch mit Alkohol verbinden könne; ähnlich nun wie der Aethylalkohol verhalten sich nach unsern Beobachtungen die übrigen Alkohole der Fettsäurereihe.

Werden gleiche Aequivalente von Chloral und wasserfreiem Aethyl-, Methyl-, Butyl-, Amylalkohol oder auch Mercaptan mit einander gemischt, so vereinigen sich diese Körper unter lebhafter Wärmeentwicklung, und die gebildeten Verbindungen erstarren nach dem Erkalten krystallinisch.

Diese Verbindungen des Chlorals können gewissermassen als intermediäre Trichloracetale betrachtet werden, z. B.



Da die Bildung dieser Verbindungen ohne jedes Auftreten von Nebenproducten verläuft, so schien uns eine Analyse derselben nicht weiter erforderlich, wohl aber bestimmten wir bei einigen der Verbindungen die Dampfdichte, welche beweist, dass dieselbe, wie beim Chloralhydrat, nur halb so groß ist, als die aus dem Molekulargewicht berechnete.

Mit den Aethern der Alkoholradicale verbindet sich das Chloral nicht.

Obige Verbindungen zeigen folgende Eigenschaften:

Die Aethylverbindung siedet bei 115—116° C. und erstarrt bei 40° C. strahlig krystallinisch. Sie besitzt bei 40° (also flüssig) ein spec. Gewicht von 1.143. Mit kaltem Wasser übergossen löst sich die Verbindung nur langsam auf, beim Erwärmen aber vollständig. In Aether, Alkohol, Essigäther und Petroleumäther ist sie leicht löslich, aus der warmen ätherischen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in schönen langen Nadeln ab.

*) Comptes rendus t. LXIX. p. 1363.

Die Methylverbindung verhält sich der Aethylverbindung sehr ähnlich, sie siedet bei 98° C.

Die Amylverbindung siedet bei 143° C. und zeigt bei 25° C. ein spec. Gewicht von 1.2340. Bei 25° erstarrt sie zu einer Krystallmasse, welche löslich ist in Aether, Alkohol, Petroleumspiritus. Aus letzterem Lösungsmittel kann sie in langen büschelförmigen Nadeln krystallisirt werden. Erst bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt sie sich in Amylalkohol und Chloralhydrat.

Chloralmeraptid. Chloral und Mercaptan vereinigen sich unter sehr starker Wärmeentwicklung zu einer krystallinischen Verbindung, welche löslich ist in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, und aus diesen Lösungen leicht krystallisirt erhalten werden kann.

Aus dem hier Angeführten geht hervor, dass bisher häufig das reine Chloralhydrat mit der Alkoholverbindung verwechselt worden ist, so namentlich von J. Thomsen,*) welcher für Chloralhydrat genau diejenigen Eigenschaften beansprucht, die eigentlich dem Chloralalkoholate zukommen.

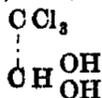
Es schien uns noch von Interesse, besonders bei der Aethylverbindung das physiologische Verhalten kennen zu lernen; nach Versuchen, die Herr O. Liebreich in dieser Richtung anstellte, und über welche derselbe in Kürze noch ausführlich berichten wird, können wir schon jetzt anführen, dass die physiologische Wirkung des Chloralalkoholats wesentlich abweicht von der des reinen Chloralhydrates, und dass somit bei der Anwendung des Chloralhydrates für medizinische Zwecke möglichst auf die Abwesenheit der Alkoholverbindung Rücksicht genommen werden muss.

Für das reine Chloralhydrat können wir auf Grund zahlreicher Beobachtungen den Siedepunkt auf 95° C. feststellen.

129. Victor Meyer: Ueber die chemische Natur des Chloralhydrats.

(Vorgetragen von Hrn. A. Baeyer.)

Das Chloralhydrat bildet, wenn man demselben die Formel:



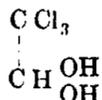
ertheilt, eine der äusserst spärlichen Ausnahmen von der Regel, dass 2 (OH) Gruppen nicht an demselben Kohlenstoffatom hängen können, ohne sofort die Anhydridbildung einzugehn. Die hierher gehörigen Verbindungen sind, ausser dem Chloralhydrat, der Propylphycit, sowie

*) Diese Berichte II., S. 597.

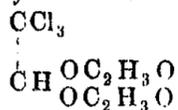
einige Derivate der Glyoxylsäure und Mesoxalsäure*), doch besitzen wir für keinen dieser Körper entscheidende Untersuchungen, welche mit Nothwendigkeit zu der Annahme von 2 Hydroxylgruppen in denselben zwingen. Alle diese Körper lassen sich natürlich, wie man leicht sieht, wenigstens ihrer Zusammensetzung nach ebensowohl auffassen als Vereinigungen der um ein Molecül Wasser ärmeren Verbindungen mit Wasser, wobei das hinzutretende Wassermolecül in ähnlicher Weise wie das Krystallwasser vieler Verbindungen gebunden wäre.

Wenn es auch wohl keinem Zweifel unterliegt, dass die Krystallwasser mancher Salze, derjenigen nämlich, welche das sogenannte Halhydrat-Wasser enthalten, nicht als geschlossenes Wassermolecül, sondern in Form von Hydroxylgruppen in das Molecül des Salzes eingetreten sind, so kann doch andererseits ebensowenig bezweifelt werden, dass die Krystallwasser-Verbindungen derjenigen gesättigten Salze, in welchen das Wasser nur äusserst lose gebunden ist und meist schon durch gelindes Erhitzen entfernt werden kann, nur als moleculare Aneinanderlagerungen des Salzes mit Wasser zu betrachten sind. Es liesse sich daher zu Gunsten der Regel von der Nichtexistenz zweier Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom annehmen, dass alle oben erwähnten Körper nicht als Bihydroxylverbindungen sondern als um 1 Molecül Wasser ärmere Verbindungen zu betrachten seien, an welches sich ein fertiges Wassermolecül, gewissermassen als Krystallwasser, angelagert habe. Eine Entscheidung dieser Frage ist bisher noch für keine der erwähnten Verbindungen gegeben, obwohl die Aufgabe bei den Mitteln, die wir besitzen, um die Zahl der Hydroxylgruppen in einem Molecül zu bestimmen, von vorn herein nicht als unlösbar erscheint.

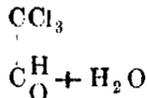
Um zunächst das Chloralhydrat in der erwähnten Richtung zu untersuchen, habe ich die Einwirkung des Chloracetyls auf dasselbe studirt. Dieselbe sollte, im Falle das Chloralhydrat die Formel:



hat, die Bildung eines Diacetyl-Chlorals



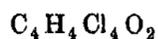
veranlassen, während sie, falls dem Chloralhydrat die Formel:



*) Vgl. Baeyer, diese Berichte III. S. 63.

zukommt, nur eine Zersetzung des Wassers zu Folge haben, in keiner Weise aber ein ätherificirtes Chloralhydrat liefern konnte.

Uebergiesst man Chloralhydrat mit Chloracetyl (etwas mehr als 2 Moleculen), so entweichen schon in der Kälte Ströme von Salzsäure, während das Chloralhydrat allmählig in Lösung geht. Zur Vollendung der Reaction wurde die Mischung noch eine Zeit lang im Wasserbade erwärmt. Giesst man nach beendigter Salzsäureentwicklung die Flüssigkeit in Wasser, so scheidet sich sogleich ein Oel aus, welches sich am Boden des Gefässes ansammelt und das zuerst mit verdünnter Natronlauge, sodann mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium oder kohlensaurem Kali getrocknet wird. Durch einmalige Destillation erhält man dasselbe in vollkommen reinem Zustande als eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,4761 bei 17° C. und angenehmem, gleichzeitig an Früchte und an Campher erinnernden Geruche, das beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge unter Chloroformbildung zersetzt wird. Der Siedepunkt liegt bei 185° C. (uncorr.). Diese Verbindung bildet sich in nahezu der theoretischen Menge; sie ist indessen nicht das diacetylirte Chloralhydrat, sondern vielmehr nach der Formel

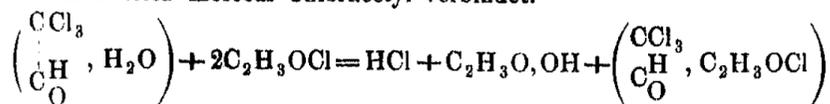


zusammengesetzt, sie enthält also gerade die Elemente von 1 Mol. Chloracetyl und 1 Mol. wasserfreiem Chloral = (C₂H₃OCl, CCl₃COH):

0,2244 Grm. Substanz gaben mit Kalk *) geglüht: 0,5525 Grm. AgCl und 0,0131 Grm. Ag. — 0,2162 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,0428 Grm. H₂O und 0,1717 Grm. CO₂ =

		Berechnet:	Gefunden:
Cl ₄	142	62,83%	62,79
C ₄	48	21,24%	21,64
H ₄	4	1,77%	2,17
O ₂	32	14,16%	—
	226	100,00%	—

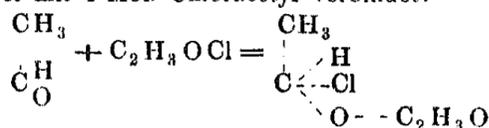
Die Reaction, bei welcher sich dieser Körper bildet, verläuft offenbar in der Weise, dass zunächst das Wasser des Chloralhydrats durch ein Molecul Chloracetyl zersetzt wird (zu Salzsäure und Essigsäure) während das übrig bleibende wasserfreie Chloral sich sogleich mit einem zweiten Molecul Chloracetyl verbindet:



Dass das bei der Reaction entstehende wasserfreie Chloral sich direct mit Chloracetyl verbindet, kann nicht Wunder nehmen, da ja das

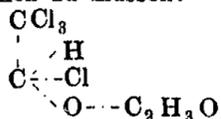
*) Bei Anwendung der Carius'schen Methode wurde die Substanz nicht vollständig oxydirt.

Chloral ein gechlorter Aldehyd ist und der Aldehyd sich bekanntlich ebenfalls direct mit 1 Mol. Chloracetyl verbindet:



In der That habe ich gefunden, dass die neue Verbindung mit grosser Leichtigkeit durch directe Vereinigung von wasserfreiem Chloral mit Chloracetyl erhalten werden kann. Digerirt man eine Mischung beider Körper zu gleichen Molecülen einige Zeit im Wasserbade, so vereinigen sie sich, ohne die geringste Salzsäureentwicklung, und die Flüssigkeit scheidet beim Eingiessen in Wasser dasselbe schwere, kampherartig riechende Oel in fast theoretischer Menge ab.

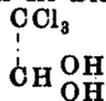
Entsprechend der Constitution des Chloracetyl-Aldehyds glaube ich die Constitution der von mir erhaltenen Verbindung durch die folgende Formel ausdrücken zu müssen:



wonach man sie als den Essigäther eines vierfach gechlorten Aethylalkohols ansehen kann.

Wenn ich auch durch die beschriebene Reaction die Frage noch nicht für endgültig entschieden halte, so verliert doch jedenfalls durch dieselbe die Annahme von 2 Hydroxylgruppen im Chloralhydrat etwas an Wahrscheinlichkeit, da sich in diesem Falle eine Biacetylverbindung desselben bilden könnte. Als vollständiger Beweis für die bimoleculare Natur des Chloralhydrats kann indessen der Verlauf der Reaction nicht gelten, da es wohl möglich ist, dass das Chloracetyl auf Chloralhydrat, ähnlich wie auf den Aethylen-Alkohol, leichter wasserentziehend als ätherificirend einwirkt.

Immerhin scheint mir, nach den heut vorliegenden Thatsachen, die Auffassung des Chloralhydrats als moleculare Verbindung den Vorzug zu verdienen, zumal auch die Dampfdichte desselben zeigt, dass dasselbe im Gaszustand ein Gemenge von Wasser- und Chloral-dampf ist. Sein Gas-Volum-Gewicht wurde von Dumas = 2,76 gefunden; und in der That berechnet sich für eine moleculare Verbindung von Wasser und Chloral die Dichte 2,86, während die Formel:



die doppelte Dichte, nämlich 5,73 erfordert. Jedenfalls wird es noch weiterer Versuche bedürfen, um die Frage zur definitiven Entscheidung zu bringen.

130. P. Groth: Ueber Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution bei einigen organischen Verbindungen.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Alle bisherigen Versuche, die für den unorganischen Theil der Chemie so eminent wichtig gewordene Lehre des Isomorphismus auf die organischen Verbindungen anzuwenden, haben zu keinem befriedigenden Resultate geführt, weil die verschiedenen, in den letzteren befindlichen Atomgruppen nicht in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie z. B. verschiedene isomorphe Metalle in den Salzen von gleicher Constitution. Die Resultate einiger Untersuchungen, welche allerdings zu dem Endzweck unternommen wurden, gesetzmässige Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution bei organischen Verbindungen zu finden, führten den Verfasser zu der Ueberzeugung, dass man bei diesen Forschungen einen ganz anderen Weg, als bisher, einzuschlagen habe. Statt gleich krystallisirte Körper aufzusuchen, erweist es sich vielmehr als vortheilhaft, die Verschiedenheiten der Krystallformen chemisch verwandter Körper zu studiren, d. h. die Frage bei der Aufsuchung gesetzmässiger Relationen in folgender Weise zu stellen: „Es sei die Krystallform einer chemischen Verbindung, von welcher sich zahlreiche Derivate ableiten, als gegebene Thatsache vorliegend (wobei der Versuch, diese selbst aus der chemischen Constitution der Verbindung herzuleiten, beim jetzigen Stand der Wissenschaft als ein durchaus verfrühter bezeichnet werden muss); — welche Aenderung erfährt diese gegebene Krystallform nun durch den Eintritt eines bestimmten, Wasserstoff substituierenden, Atoms oder einer Atomgruppe?

Durch die Untersuchung einer Reihe von Derivaten derjenigen Grundverbindung, von welcher sich die Hälfte der organischen Körper, die aromatischen, ableiten, nämlich des Benzols, hat sich das Resultat ergeben, dass es gewisse Atome und Atomgruppen giebt, welche, für H in das Benzol und dessen Abkömmlinge eintretend, die Krystallform derselben nur in mässiger Weise alteriren, so dass man im Stande ist, die Form des neuen Körpers noch mit der des ursprünglichen zu vergleichen. Die Aenderung ist zum Theil derart, dass z. B. bei rhombischen Substanzen das Verhältniss zweier Axen, also die Grösse der Winkel in der betreffenden Zone, dieselbe bleibt (mit den kleinen Unterschieden, wie sie isomorphe Körper zeigen), während nur die dritte Axe durch den Eintritt eines neuen Stoffes in das Molecül eine erhebliche Aenderung ihres Werthes erfährt. Zu den in dieser Weise wirkenden Atomgruppen gehören besonders das Hydroxyl HO, und die Nitrogruppe NO₂.

Die wichtigsten Beispiele werden das Gesagte erläutern*):

Das Benzol C_6H_6 ist rhombisch**) und krystallisirt in Pyramiden, welche sich auch der optischen Untersuchung als grad rhombische erwiesen, von dem Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0,891 : 1 : 0,799.$$

1) Das erste Hydroxyderivat desselben, das Phenol, krystallographisch zu bestimmen, hat mir bisher noch nicht gelingen wollen. Die durch langsames Erstarren der geschmolzenen dargestellten langen Nadeln sind so zusammengesetzt, dass man sie nicht messen kann. Indess zeigte sich bei deren optischer Untersuchung, dass die Substanz, wie die vorige, rhombisch ist.

2) Das Resorcin, d. i. Benzol, in welchem 2 Atome H durch HO vertreten sind, ist sehr wohl bestimmbar. Es ist ebenfalls rhombisch (mit ausgezeichneter Hemimorphie); sein Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0,910 : 1 : 0,540,$$

also a : b gleich dem Benzol (die Differenz ist nicht grösser, als der mögliche Beobachtungsfehler bei diesem), die Axe c beträchtlich geändert.

Das zweite von den drei isomeren Bioxyderivaten des Benzols, welche sich nur durch die relative Stellung der Gruppen HO unterscheiden, das Brenzcatechin, ist ebenfalls rhombisch, aber bisher noch unvollständig bekannt, so dass man z. Z. nicht bestimmen kann, welche Axe und wie stark sie geändert ist. Isomorph mit dem vorigen ist es nicht, da der einzige bekannte Winkel desselben an jenem nicht vorkommt.

Das Hydrochinon endlich wird von Gerhardt als rhombisch angegeben, indess ohne Messungen; ich erhielt anders, als gewöhnlich, dargestellte Krystalle, welche rhomboëdrisch waren; jedenfalls liegt hier Dimorphie vor, wofür auch noch der Umstand spricht, dass das horizontale Prisma des Resorcin's, mit dem die hypothetische rhombische Form des Hydrochinon's ja in naher Beziehung stehen müsste, fast Winkel von 120° hat (dimorphe Körper haben gewöhnlich in gewissen Zonen sehr ähnliche Winkel).

3) Für das eine Trioxyderivat, die Pyrogallussäure, liegen

*) Ueberall, wo kein Beobachter angegeben ist, rühren die Bestimmungen, deren Detail später in Poggendorff's Annalen mitgeteilt werden soll, vom Verfasser her. Bei den übrigen Substanzen war oft, um die Beziehungen deutlicher hervortreten zu lassen, eine andere Aufstellung der Krystalle zu nehmen, als sie der ursprüngliche Beobachter gewählt hatte.

**) Die starke Kälte des vergangenen Winters gestattete die Herstellung grösserer Räume von so niedriger Temperatur, dass das bei $+8^\circ$ schmelzende B. nicht nur gut krystallisirt, sondern auch gemessen werden konnte. Die Messungen sind freilich nur sehr angenähert, da die Substanz selbst bei einer Kälte von mehreren Grad unter 0 noch so flüchtig ist, dass die Flächen nach kurzem Verweilen des Krystalls auf dem Goniometer schon ganz uneben sind.

keine sichern Angaben vor. Hr. Rammelsberg vermuthet (Krystallogr. Chem. p. 346), dass die angeblich an Gallussäure angestellten Messungen Brooke's sich auf jenen Körper bezögen. In der That zeigen die gemessenen Winkel Aehnlichkeiten mit denen des Resorcins; doch muss die Bestimmung der Pyrogallussäure jedenfalls wiederholt werde.

Der Eintritt von Hydroxyl scheint also die Krystalle dieser Substanzen nur in einer Richtung zu ändern, mit Beibehaltung ihrer Form in den übrigen Richtungen und ihres Krystallsystems.

Weit vollständiger, als die Wirkung des Hydroxyl, können wir die der Nitrogruppe NO_2 studiren. Zunächst bietet sich dafür die Reihe der nitrirten Phenole dar:

1) Das gewöhnliche Mono-Nitrophenol ist, wie ich optisch nachweisen konnte, rhombisch, wie das Phenol selbst; die Prismen desselben sind sehr genau zu messen, dagegen die Endflächen so unvollkommen ausgebildet, dass der einzige Winkel, den ich bestimmen konnte, nur zu einem ganz unsichern Werth der Verticalaxe führte, indem die benutzte kleine Octaëderfläche so gerundete Kanten hatte, dass nicht sicher zu entscheiden war, ob sie auf das Prisma grade oder schief aufgesetzt sei. Es ist

$$a : b : c = 0,873 : 1 : (0,60?)$$

wobei ich mir die genauere Bestimmung des letztern Werthes vorbehalte, bis es gelungen, bessere Krystalle der Substanz zu beschaffen.

2) Binitrophenol ist bereits von Laurent gemessen und von Hrn. v. Lang optisch untersucht worden. Dies hat:

$$a : b : c = 0,933 : 1 : 0,753.$$

3) Trinitrophenol nach Mitscherlich:

$$a : b : c = 0,937 : 1 : 0,974.$$

Man sieht hier also deutlich, dass bei gleichbleibendem Krystallsystem und fast unverändertem Verhältniss $a : b$, der Eintritt einer neuen NO_2 -Gruppe immer nur die dritte Axe, und zwar stets in demselben Sinne, ändert*).

*) Es liegt die Vermuthung nahe, dass dies auch um gleich viel geschehe. Unter dieser, allerdings noch sehr unsichern Annahme, und unter der ebenso wenig bewiesenen, dass das erste in das Phenol eintretende NO_2 dieselbe Aenderung hervorbringe, könnte man rückwärts das Axenverhältniss des Phenols aus der Differenz von Di- und Trinitrophenol berechnen (beim Mononitrophenol ist c zu unvollkommen bestimmt, um in Betracht zu kommen). Unter denselben Annahmen könnte das Axenverhältniss des Phenols ausserdem das Mittel derjenigen von Benzol und Resorcin sein. Die Berechnung auf beiden Wegen liefert genau dasselbe Verhältniss für $a : b$, für c aber einen gerade halb so grossen Werth auf dem ersten Wege, als auf dem zweiten (also rationaler Coëfficient). Ferner zeigt diese hypothetische Krystallform des Phenols in einer Zone ganz gleiche Winkel mit der Isonitrophenensäure, dem Isomeren des Nitrophenols, welches nach Hrn. v. Kokscharoff aller-

2) Das Dichlorbenzol (und Dibrombenzol, welches damit isomorph ist) ist monoklinisch geworden; sein Prisma ist aber $= 98^{\circ} 40'$ (n. Descl.).

4) Tetrachlorbenzol hat dasselbe System und ein Prisma von $96^{\circ} 17'$ (Descl.), also beide dem des Benzols sehr ähnlich.

Das Tri- und Pentachlorphenol haben nach Laurents Messungen ein gleiches Prisma von 110° ; die übrigen Dimensionen sind unbekannt.

Das Dinitrophenol ist, wie wir oben sahen, rhombisch; eine prismatische Zone desselben hat die Winkel $106^{\circ} 0'$ und $74^{\circ} 0'$.

Tritt ein Atom Brom für H ein, so wird es monoklinisch, aber mit einem Prisma von $106^{\circ} 30'$ und $73^{\circ} 30'$.

Chlornitrobenzol zeigt mit Dichlornitrobenzol und dieses wieder mit Trichlornitrobenzol ebenfalls je in einer Zone ähnliche Winkel, doch sind diese Körper z. Z. noch unvollständig untersucht (von Hrn. Jungfl.).

Wir sehen also in allen sicher bestimmten Fällen durch den Eintritt eines Cl (Br)-Atoms das Krystallsystem sich ändern, weniger regelmässig werden. Dagegen scheint der Eintritt eines dritten Cl-Atoms wieder eine mehr symmetrische Structur des Molecüls herzustellen; dafür spricht wenigstens das nach Hrn. Jungfleisch wahrscheinlich rhombische Trichlorbenzol, ebenso das rhombische Trichlorphenol und Perchlorbenzol.

Eine in ähnlicher Weise starke, aber auch vorwiegend einseitige Aenderung der Krystallform bedingt endlich auch der Eintritt von CH_3 , wenigstens weist darauf folgendes Verhältniss hin:

Monochloranilin: rhombisches Prisma von $93^{\circ} 52'$;
 Monochlortoluidin: monoklin. Prisma von $94^{\circ} 52'$.

Nach der wohl ziemlich allgemein adoptirten Ansicht von Erlenmeyer hat das Naphtalin mit dem Benzol analoge Molecularstructur; dasselbe ist monoklinisch mit dem Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1,395 : 1 : 1,428$$

$$\gamma = 56^{\circ} 31'$$

Der Eintritt von HO bedingt hier ebenso, wie beim Benzol, keine Systemänderung, sondern nur eine vorwiegende Variation der einen Axe. Die beiden isomeren Naphtole haben die Dimensionen:

$$\alpha\text{-Naphtol: } a : b : c = 1,475 : 1 : 1,802 - \gamma = 62^{\circ} 40'$$

$$\beta\text{-Naphtol: } \quad \quad \quad 1,369 : 1 : \quad ? \quad \delta = 60^{\circ} 8'$$

Die verticalen Prismen beider (von dem Verhältniss $a : b$ abhängig) sind denen des Naphtalins sehr nahe gleich. Daraus erscheint es

wahrscheinlich, dass das weitere Studium der Naphtalinderivate ebenfalls interessante Beziehungen zwischen deren Krystallformen ergeben werde.

Die analoge Molecularstructur des Benzols, Naphtalins und Anthracens (vgl. Gräbe und Liebermann, Ann. d. Ch. u. Pharm. 1870) zeigt sich auch in einer grossen Aehnlichkeit ihrer Krystallformen. Obgleich verschiedenen Systemen angehörig, zeigen sie doch alle das gleiche verticale Prisma:

Benzol: rhombisches Prisma von	96° ½
Naphtalin: monoklin.	98° 40'
Anthracen *): do.	99° 7'

Was nun die oben zusammengestellten Beispiele für die Aenderung der Krystallformen durch den Eintritt gewisser Atomgruppen betrifft, so muss es zwar weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, die Zahlengesetze für diese Aenderungen aufzufinden; — aber auch die noch unvollständig vorliegenden Thatsachen beweisen bereits die Eingangs ausgesprochene Behauptung, dass es Atome und Atomgruppen gebe, welche durch ihre Substitution für H die Krystallform eines Körpers nur in gewisser Richtung ändern. Es wird vielleicht geeignet sein, die in Rede stehende Erscheinung immer mit einem einzigen Worte bezeichnen zu können, und die gesetzmässige Aenderung einer Krystallform durch den, Wasserstoff substituierenden, Eintritt eines neuen Atoms oder einer Atomgruppe etwa mit dem Namen „Morphotropie“ zu belegen.

Es würden dann z. B. unter den oben angeführten Fällen das Mono-, Bi- und Trinitrophenol zu einander im Verhältniss der Morphotropie stehen, „eine morphotropische Reihe“ bilden. Man würde dann von der „morphotropischen Kraft“ eines Elementes oder einer Atomgruppe in Bezug auf eine Verbindung zu sprechen haben. So würde z. B. die morphotr. Kraft des Hydroxyls und der Nitrogruppe in Bezug auf Benzol, Phenol u. s. w. als eine sehr mässige bezeichnet werden müssen, welche nur eine Axe um einen bestimmten Werth ändert, ohne das Krystallsystem zu alteriren. Dagegen wäre die morphotropische Kraft des Chlors u. s. w. eine weit intensivere (s. oben). Es lässt sich theoretisch leicht voraussehen, von welchen Umständen der Betrag der morphotropischen Kraftäusserung abhängen muss:

1) Von der specifischen morphotropischen Kraft des substituierenden Atoms oder der Atomgruppe.

*) = Photen von Hrn. Fritzsche, von Hrn. v. Kokscharoff und mir gemessen.

2) Von der chemischen Natur derjenigen Verbindung, in welcher die Substitution vor sich geht. Die Gruppe CH_3 z. B. ändert nicht jede Verbindung in gleicher Weise, daher sind homologe Körper einander in ihren Krystallformen theils mehr, theils weniger nahe stehend. Die zwischen solchen bestehenden entfernteren Beziehungen, welche Laurent als „Isomorphie in verschiedenen Systemen“ auffasste, Hr. Hjortdahl (J. f. pr. Chemie, 94. Bd.) noch weiter ausführte und „partiellen Isomorphismus“ nannte, lassen sich jedenfalls alle durch Morphotropie erklären.

3) Von dem Krystallsystem der zu verändernden Verbindung. Es liegt auf der Hand, dass eine viel grössere formändernde Kraft dazu gehört, einen regulären Krystall zu alteriren, als einen der andern Systeme, weil bei jenem eine blosse Aenderung der Winkel, ohne einen vollständigen Wechsel des Krystallsystems, unmöglich ist.

4) Von der relativen Stellung der neu eintretenden Gruppe zu den andern Atomen des Molecüls. Aus einem oben angeführten Beispiele scheint hervorzugehen, dass der Eintritt derselben Gruppe an verschiedenen Stellen des Molecüls, dieselbe Axe, aber in verschiedener Weise, ändert. Von der grössten Wichtigkeit für die Beantwortung dieser Frage würde die Vervollständigung der krystallographischen Kenntniss der beiden Isomeren des Resorcins, nämlich des Brenzcatechins und Hydrochinons, sein, welche ich daher ausführen werde, sobald es mir gelingt, die betreffenden Substanzen in geeignetem Zustande zu erhalten.

Als sicher ist indess wohl anzunehmen, dass die Krystallformen isomerer Körper stets verschieden sind, und zwar um so mehr, je grösser ihre chemische Verschiedenheit durch die Art ihrer Isomerie ist.

Wenn gewisse Atomgruppen, wie HO und NO_2 , nur solche Aenderungen hervorbringen, dass die neuen Formen noch mit den frühern vergleichbar sind, so entsteht die Frage, ob es nicht auch unter den Metallen solche mit geringer morphotropischer Kraft giebt. Dann müsste eine (Hhaltige) Säure mit dem Salze, welches das betreffende Metall für H enthält, im Verhältniss der Morphotropie stehen. Dies ist in der That der Fall; doch ist die Zahl der, zur Aufsuchung solcher Beziehungen benutzbaren, krystallographisch untersuchten Säuren und Salze eine sehr geringe, weil man nur diejenigen in Betracht ziehen kann, bei welchen Säure, wie Salz, wasserfrei krystallisiren*).

*) Man kennt noch nicht die Rolle, welche in Verbindung mit andern Körpern das Wasser in krystallographischer Hinsicht spielt. Dies ist ein specieller Fall der allgemeinen Frage nach dem Zusammenhang der Krystallform einer molecularen Verbindung mit den Formen der beiden Bestandtheile, einer Frage, auf welche ich in einer spätern Mittheilung zurück zu kommen hoffe.

Substanz müsse mit dem Coefficienten $\frac{5}{6}$ auf die der andern bezogen werden). Ebenso verhalten sich zu einander die beiden monoklinen Salze:

$$\begin{array}{l} a : b : c \quad \gamma = \\ \text{H}_2 \text{TiPO}_4 = 3,175 : 1 : 1,458 \quad - 88^\circ 16' \\ \text{HAm}_2 \text{PO}_4 = 3,043 : 1 : 1,198 \quad - 88^\circ 0' \end{array}$$

Hier ist also ebenfalls nur die Axe c durch die Substitution eines H durch ein Alkalimetall-Atom verändert worden.

Hier bietet sich also, besonders mit Rücksicht auf die Beziehungen zwischen Isomorphie und Morphotropie, der weiteren Forschung ein grosses und ergiebiges Feld dar, auf welches in dieser ersten Mittheilung über den Gegenstand nur hingewiesen werden konnte.

Wenn ich es unternommen habe, diese Untersuchung in so fragmentarischer Gestalt, wo sie fast nur Fingerzeige für die Richtung der weitem Forschung, geschlossen aus nur wenigen Thatsachen, enthält, zu veröffentlichen, so kann nur der Umstand zur Entschuldigung dienen, dass ich durch diese Untersuchung das Interesse der Chemiker erregen wollte, um von denselben durch die Mittheilung solcher Präparate, deren krystallographische Untersuchung in der angedeuteten Richtung von besonderem Werth sein dürfte, unterstützt zu werden. Nur durch solches Zusammenwirken, durch sorgfältige Bestimmungen an grossen Reihen chemisch verwandter Körper, wäre es möglich, die hier angeregten Fragen zu lösen.

Für die vorliegende Arbeit habe ich mich bereits der Beihülfe einer grossen Anzahl Chemiker, welche mir in freundlichster Weise interessante Präparate zu Gebote stellten, zu erfreuen gehabt, so namentlich der HH. Baeyer, Bannow, Gräbe, A. W. Hofmann, Kekule, Liebermann, Rellstab, Riess, Scheibler, Wichelhaus u. a., denen ich allen meinen aufrichtigsten Dank sage.

131. R. Lex: Ueber einige neue Reactionen des Phenols.

(Vorgetragen von Hrn. C. A. Martius.)

Bei Versuchen über das Verhalten des Phenols zu verschiedenen, namentlich oxydirenden Reagentien, zu denen ich durch das physiologische Interesse dieses Körpers angeregt wurde, habe ich einige Farbenreactionen beobachtet, die bis jetzt nicht bekannt zu sein scheinen.

Zunächst fand ich, mehrfachen Angaben entgegen, daß reine Salpetersäure (frei von niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs) in verdünntem Zustande auch bei Siedhitze nicht sichtbar auf eine wässrige Lösung von Phenol einwirkt, während die geringste Beimischung von salpetriger oder Untersalpetersäure zur Bildung von Nitroderivaten desselben Veranlassung giebt, die sich sofort durch eine gelbe Färbung der Flüssigkeit charakterisiren.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Phenol mit der Lösung eines Nitrits, so entsteht beim Ansäuern der Mischung sogleich, auch bei starker Verdünnung, eine gelbe Färbung, und es scheiden sich allmählig dunkelbraune Oeltröpfchen ab. Dasselbe zeigt sich bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure.

Wird die auf diese Weise in der Kälte erhaltene Mischung mit überschüssigem Natron versetzt, so entsteht eine dunkelbraune Lösung, welche ein charakteristisches Verhalten zu gewissen Reductionsmitteln zeigt. Beim Erwärmen mit Zucker, Aluminium, Zink (langsamer bei Einwirkung dieser Metalle in der Kälte) wird sie zunächst heller und nimmt dann an der Oberfläche, rascher beim Ausgießen in eine flache Schale, eine intensiv blaue Farbe an. Diese entsteht sofort durch die ganze Flüssigkeit, wenn man dieselbe mit unterchlorigsaurem Salz versetzt. Wird mit Zucker reducirt, und statt des Natrons Kalk angewandt, so erscheint die Farbe reiner, — wahrscheinlich, weil die braunen mit Natron entstehenden Zersetzungsprodukte des Zuckers vermieden werden. Der so gebildete blaue Farbstoff ist gegen Säuren überaus empfindlich; er wird dadurch, selbst durch Kohlensäure, geröthet. Aether und Alkohol nehmen sowohl die rothe als die blaue, Chloroform nimmt nur die rothe Farbe auf. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleiben theerartige Tropfen zurück, welche keine Neigung zeigen, zu krystallisiren.

Die Vermuthung, dass der Farbstoff das Oxydationsprodukt eines durch Reduction irgend einer Nitroverbindung des Phenols (mit Ausschluss der Pikrinsäure) entstandenen amidartigen Körpers sei, scheint durch folgende Beobachtungen unterstützt zu werden.

Eine blaue Farbe von übereinstimmendem Verhalten wird ferner, wenn auch nicht immer so intensiv, erhalten, wenn Phenol-Ammoniak gewissen oxydirenden, resp. Wasserstoff entziehenden Einwirkungen ausgesetzt wird, insbesondere

- 1) beim Erwärmen desselben mit unterchlorigsaurem Natron oder Kalk;
- 2) beim Behandeln mit Brom, beim Kochen mit Jod oder mit Chlorwasser;
- 3) beim Kochen mit Bariumsuperoxyd;
- 4) beim Stehen an der Luft.

Indefs haben die reinen Nitroderivate des Phenols, nämlich α und

β Nitrophenol, Binitrophenol, Trinitrophenol, sowie auch Nitrokresol, Binitrokresol, Binitronaphtol in Versuchen, welche die HH. Martius und Mendelssohn ausführten, bei der Behandlung mit Zucker und Kalk eine übereinstimmende blaue Farbe nicht ergeben. Die Unbeständigkeit der Farbe und die Schwierigkeit ihrer Reindarstellung hat eine genauere Untersuchung verhindert, und eine sichere Ansicht über die Natur des farbigen Körpers ist also bis jetzt nicht erreicht worden. Uebrigens zeigt das einzige fernere Glied der Phenolreihe, welches ich zu prüfen Gelegenheit hatte, das Thymol, insofern ein ganz analoges Verhalten, als es unter den angegebenen Bedingungen außer den ad 2) bezeichneten, ebenfalls farbige Produkte liefert.

132. A. W. Church: Ueber Turacin.

(Vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Verf. hat, wie bereits im zweiten Jahrgang der Berichte kurz erwähnt worden ist*), aus den Federn verschiedener Species des Touraco oder Bananenfressers ein sehr bemerkenswerthes rothes Pigment erhalten. Es existirt in etwa fünfzehn der primären und secundären Schwungfedern des genannten Vogels, und lässt sich aus denselben leicht mittelst einer verdünnten Alkalilösung ausziehen. Aus dieser Lösung wird es alsdann ohne Veränderung durch eine Säure wieder ausgefällt. Es zeichnet sich vor allen übrigen in der Natur vorkommenden Pigmenten durch die Gegenwart von etwa 5.9 pCt. Kupfer aus, welches sich nicht ohne völlige Zerstörung des Farbstoffes abscheiden lässt. Der Verfasser bezeichnet diesen Farbstoff mit dem Namen Turacin. Das Spectrum des Turacins zeigt zwei schwarze Absorptionsbänder, ähnlich denen des scharlachrothen Cruorins, von dem sich indessen die kupferhaltige Materie in vieler Beziehung unterscheidet. Die Zusammensetzung ist bemerkenswerth constant, selbst wenn es von verschiedenen Gattungen des Bananenfressers erhalten wird, wie z. B. von *Musophaga violacea*, von *Corythais albo-cristata* und *C. porphyreolopha*.

Der Vortragende zeigte einen Touracoflügel, der ihm von Hrn. Church in London übergeben worden war. Die Gegenwart des Kupfers konnte in den rothen Federn schon beim Verbrennen an der grünen Farbe der Flamme erkannt werden. Die grünen Federn enthalten, wie der Vortragende gleichfalls durch den Versuch nachwies, kein Kupfer; und auch bei den oben roth und unten grün gefärbten Federn beschränkt sich die Gegenwart des Kupfers auf den rothen Theil des Federbartes.

*) Diese Berichte II. 314.

133. C. Rammelsberg: Ueber die Zusammensetzung des Wootz oder indischen Stahls.

Die Darstellung des Eisens scheint in früheren Zeiten überall eine und dieselbe gewesen zu sein. Man verschmolz reine und reiche Eisenerze in offenen Heerden (Rennfeuern) oder in kleinen Oefen (Stück- oder Wolfsöfen) mit Holzkohlen, und gewann in Form einer Luppe ein Produkt, welches bald mehr Stahl, bald mehr Stabeisen war, und unter dem Hammer ausgeschmiedet wurde. Dieses einfache Verfahren, bei welchem das Eisen reducirt, gekohlt, und das Kohleneisen durch das überschüssige Eisenerz wieder partiell entkohlt wurde und wobei Schlacken von der Natur unserer Frisch- und Puddelschlacken fielen, ist natürlich bei uns längst nur noch von historischem Interesse, es hat sich aber in Asien und Afrika unverändert erhalten, und zwar bei Völkern, deren Geschick in der Anfertigung von Metallarbeiten ebenso bekannt ist, wie ihre Culturzustände stationär geblieben sind. Tritt auch die einheimische Industrie, namentlich des Orients, durch den Einfluss Europas immer mehr zurück, so besteht sie doch noch in einzelnen Zweigen, und liefert mitunter sogar Erzeugnisse von außerordentlicher Güte.

Zu diesen zählt der ostindische Stahl, Wootz oder Bombaystahl genannt, der durch seine Härte alle anderen Stahlarten übertrifft, und daher zu schneidenden Werkzeugen vorzugsweise dient. Nach den vorhandenen Angaben verschmilzt man ein sandiges offenbar sehr reines Magneteisen in kleinen Oefen, gewinnt hämmerbare Luppen von etwa 40 Pfund, schmiedet diese aus, zerstückt sie, und füllt sie mit Spähnen der *Cassia auriculata* in Thontiegel, die man durch eingestampften Thon verschließt. 20 bis 24 solcher Tiegel, deren jeder nur 1 Pfund Material faßt, werden in einem kleinen Gebläseofen erhitzt, und so erhält man in jedem Tiegel einen geschmolzenen Stahlklumpen. Angeblich gewinnt man hierbei nur 12 pCt. des Eisens im Erz.

Der Wootz ist also ein Gufsstahl, und schon daraus erklärt sich theilweise seine gute Qualität.

Faraday hat im Jahre 1819, als er noch Assistent der Royal Institution war, in Gemeinschaft mit Stodart eine Analyse des Wootz unternommen*), welche dadurch Aufmerksamkeit erregte, daß er neben Kohlenstoff nur Kieselsäure und Thonerde erhielt, woraus er schloß, daß Silicium und Aluminium den Charakter des ostindischen Stahls bestimmen. Wir wissen jetzt freilich, daß Silicium in allen Eisenarten enthalten ist, es wäre demnach bloß anzunehmen, daß der Gehalt an Aluminium dem indischen Stahl seine eigenthümliche Beschaffenheit ertheilte.

*) Gilb. Ann. 66, 171.

Aus einem der mitgetheilten Versuche geht hervor, daß Faraday 0,03 pCt. Si und 0,07 pCt. Al gefunden hat. Es ist bemerkenswerth, daß er diese Körper, oder vielmehr ihre Oxyde, nicht aus der Auflösung des Stahls in Königswasser, sondern aus dem schwarzen kohligen Rückstand erhielt, den er im Silbertiegel mit Aetzkali glühte. Diese Angaben sind hinreichend, um bei dem heutigen Stand der analytischen Chemie die Resultate mehr als zweifelhaft erscheinen zu lassen.

Karsten, dem die Untersuchungen des Eisens so viel verdanken, hat im Wootz nur zweifelhafte Spuren Aluminiums gefunden. Später analysirte T. H. Henry*) eine Probe, deren Aechtheit verbürgt war, und fand

Graphit	0,312 pCt.
Gew. Kohlenstoff	1,336 „
Silicium	0,044 „
Schwefel	0,175 „
Arsen	0,036 „

aber kein Aluminium.

Die Sammlung der K. Gewerbeakademie bewahrt eine ausgeschmiedete Stange von Wootz, welche durch ein Certificat der Ostindischen Compagnie als ächt bezeichnet ist. Von ihr wurden einige Stücke abgehauen, und dienten zu den nachstehend erwähnten Versuchen.

Das V. G. des Wootz ist

7,822 nach meiner Wägung,
7,727 nach Henry.

In Chlorwasserstoffsäure löst er sich mit Zurücklassung eines höchst geringen weissen Rückstandes auf. Er enthält also keinen Graphit. Zur Kohlenstoffbestimmung wurde er mit Wasser unter Zusatz von Brom behandelt; der kohlige Rückstand hinterliess beim Verbrennen im Sauerstoffstrom ebenfalls keine Spur Graphit. Die salzsaure Auflösung des Stahls gab mit Schwefelwasserstoff keine Spur von Kupfer oder Arsen zu erkennen. Der Schwefel wurde dadurch bestimmt, dass das beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure entwickelte Gas durch eine ammoniakalische Silberlösung geleitet wurde; die dunkle Fällung wurde mit Salpetersäure oxydirt und nach Ausfällung des Silbers die Schwefelsäure als Barytsulfat gefällt.

Die salpetersaure Auflösung in Platin zur Trockniss verdampft, der Rest abwechselnd in Chlorwasserstoff und in Wasserstoff geglüht, gab nach Verflüchtigung des Eisenchlorids einen Rückstand von Kieselsäure, der durch Erwärmung mit Fluorwasserstoffsäure verschwand. Der Wootz enthält keine Spur Aluminium.

*) Phil. Mag. 1852.

Das Resultat ist

Kohlenstoff	0,867 pCt.
Silicium	0,136 „
Phosphor	0,009 „
Schwefel	0,002 „

Henry hat doppelt so viel Kohlenstoff im Ganzen, und $\frac{1}{2}$ desselben in der Form von Graphit gefunden. Aber er hat den Stahl weich gemacht, um ihn behufs der Verbrennung mit Kupferoxyd feilen zu können. Beides ist nicht zu billigen, und das Weichmachen hat vielleicht zur Graphitbildung Anlass gegeben, obgleich Karsten behauptet, weicher Stahl enthalte keinen Graphit.

Ferner habe ich dreimal soviel Si gefunden, wie Henry (dass im Gussstahl noch weit mehr enthalten sein kann, lehrt eine Analyse Abel's). Phosphor giebt Henry gar nicht an, wohl aber Arsen, welches gewiss nicht vorhanden ist. Endlich wäre zu bemerken, dass Henry einen solchen Gehalt an Schwefel erhalten haben will, dass dadurch der Stahl ganz unbrauchbar wäre, denn nach Karsten ist Stabeisen mit 0,034 pCt. Schwefel schon im höchsten Grade rothbrüchig, und 0,01 pCt. ist die Grenze für die Brauchbarkeit des Eisens. Sehr viele Eisenanalysen geben, gleich der von Henry, in Folge der angewandten Methode einen viel zu hohen Schwefelgehalt.

Giebt es überhaupt Aluminiumstahl? Schon Faraday hat Stahl mit Kohle cementirt, und das so entstandene dunkelgraue blättrige Produkt (Roheisen) mit reiner Thonerde heftig geglüht. Er erhielt eine weisse feinkörnige sehr spröde Masse, die bei der Analyse 3,4 pCt. Aluminium ergab, und welche, zu 6—12 pCt. mit gutem Stahl geschmolzen, diesem die vortrefflichen Eigenschaften des Wootz mittheilte.

Die Reduktion der Thonerde wäre unter diesen Umständen sehr auffällig, die Versuche verdienen aber wiederholt zu werden, auch unter direkter Anwendung von Aluminium, welches Faraday nicht zu Gebote stand. Ich brauche nicht zu sagen, dass man mehrfach Aluminiumstahl darzustellen gesucht hat, aber alle Proben, die mir als solcher zugekommen sind, gaben niemals die Gegenwart des Aluminiums zu erkennen.

134. H. Topsøe: Ueber die Hydrate der Platinsäure und das platinsäure Barium.

(Aus Tidsskrift for Physik og Chemie VII., 321, 1868; eingegangen am 4. Mai, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bekanntlich hat Doebereiner (Pogg. 28. 181) ein Hydrat des Platinbioxyds durch Zersetzung des Platinoxid-Natrons mittelst Essigsäure dargestellt, ohne indessen die Zusammensetzung dieses „in Essigsäure fast unlöslichen Hydrats“ zu untersuchen.

Später hat Wittstein (Büchner's Repertor. 24. 45) die Methode der Darstellung etwas geändert, indem er das Hydrat aus einer Lösung des salpetersauren Platinbioxyds durch Digestion mit kohlensaurem Kalk ausfällt. Das hierdurch erhaltene Hydrat hat nach Wittstein's Analyse die Formel $\text{PtO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, und lässt sich ohne Zersetzung auf 100° erhitzen.

In späterer Zeit hat endlich Fremy die Darstellung des Hydrats dadurch vereinfacht, dass er Platinchlorid längere Zeit hindurch mit einem grossen Ueberschuss von Natronlösung kocht und darauf durch Zusatz von Essigsäure das Platinsäurehydrat ausfällt.

Da indessen das nach diesen Methoden dargestellte Hydrat von sehr verschiedenem Aussehen ist, schien es mir wahrscheinlich, dass die Produkte nicht dieselbe Zusammensetzung hätten; ich habe deshalb die früher nicht analysirten Verbindungen, welche nach Doebereiner's und nach Fremy's Verfahren erhalten werden, einer näheren Untersuchung unterworfen.

Doebereiner's Platinhydrat. Platinchlorid wurde mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron zur Trockne eingedampft; die rückständige braungelbe Masse wurde in Wasser aufgeschlemmt und mit Essigsäure digerirt. Hierdurch scheidet sich das Hydrat als ein voluminöser, braungelber flockiger Bodensatz aus, welcher sich sehr langsam zu Boden setzt und beim Auswaschen häufig durch die Poren des Filters geht und das Waschwasser milchig macht. Nach Auswaschen mit kochendem Wasser und Trocknen über Chlorcalcium zeigt es sich als ein rostbraunes, dichtes Pulver, welches sich leicht und vollständig in Natron und verdünnter Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure löst, aber in Essigsäure fast unlöslich ist. Eine Analyse zeigte, dass es 73,8 pCt. enthielt und demnach mit dem von Wittstein untersuchten Hydrate $\text{PtO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ identisch ist.

Fremy's Platinsäurehydrat, dargestellt durch Kochen einer Mischung von Platinchlorid mit überschüssigem Natron und nachherigem Uebersättigen mit Essigsäure, wird als ein weisses, flockiges und voluminöses Pulver ausgeschieden. Anfangs setzt es sich sehr schnell zu Boden, aber nach einigen Decantationen wird die Flüssigkeit milchig und das Pulver setzt sich erst vollständig nach mehrtäglichem Stehen. Nachdem es an der Luft getrocknet ist, erhält es eine gelblich-weiße Farbe. Es ist in Natron und verdünnten Säuren leicht löslich; selbst von Essigsäure wird es ohne Schwierigkeit aufgenommen. Durch Erhitzen auf 100° erhält es eine rostbraune Farbe, indem es Wasser verliert.

Zwei Analysen des über Chlorcalcium getrockneten Pulvers ergaben folgende Resultate: Verlust beim Erhitzen auf 100° 11,4 pCt. und 12,7 pCt; Platin 65,7 und 64,9 pCt., welches für das bei 100° getrocknete Pulver berechnet, respective 74,1 und 44,5 pCt. beträgt.

Die Formel der Verbindung ist demnach $\text{PtO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, welche 64,49 pCt. Platin erfordert; bei 100° getrocknet verliert sie zwei Moleküle Wasser und hat die Zusammensetzung der zwei obigen Hydrate.

Platinsaures Barium. Berzelius giebt an, dass beim Uebersättigen einer Lösung von Platinchlorid mit Barytwasser platinsaures Barium sich ausscheidet als ein hellgelbes Pulver, das sich beim Glühen in ein Gemenge von Platin und Baryt verwandelt.

Wenn Barytwasser zu einer Platinchloridlösung gesetzt wird, hält sich die Flüssigkeit in der Kälte vollständig klar, aber bei Erwärmung scheiden sich verschieden-farbige, flockige oder krystallinische Bodenfälle aus, deren verschiedene Zusammensetzung auf der Menge des Baryts beruht, während ihr verschiedenes Aeusere bei gleicher Zusammensetzung von der Concentration der Flüssigkeit abhängt.

Setzt man das Barytwasser in sehr grossem Ueberschusse zu, so dass die Flüssigkeit selbst nach Erhitzung zum Sieden stark alkalisch reagirt, erhält man immer eine und dieselbe krystallinische Verbindung, welche indessen in einer sehr verdünnten Lösung sich erst nach längerem Sieden und Umschütteln als ein gelblich weisser, voluminöser Bodensatz ausscheidet, welcher aus seidenglänzenden Schuppen besteht. In concentrirten Lösungen ist dagegen der Bodenfall strohgelb, sehr dicht und besteht aus mikroskopischen feder- und sternförmig gruppirten Krystallen.

Wenn das Barytwasser in solcher Menge angewandt wird, dass die Flüssigkeit zwar in der Kälte alkalisch reagirt, aber nach Erhitzung zum Sieden neutral oder sauer wird, erhält man röthlich gelbe, flockige unkrystallinische Bodenfälle von sehr verschiedener Zusammensetzung.

Die krystallinische Verbindung, welche bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Baryt hervorgebracht wird, ist in Wasser, Baryt und Natron ausserordentlich schwer löslich; sie löst sich dagegen leicht in verdünnten Säuren mit Ausnahme von Essigsäure, welche in der Kälte keine Einwirkung ausübt, während sie beim Erhitzen die Verbindung unter Ausscheidung von Platinsäurehydrat zerlegt. Beim Erhitzen auf 100° hält sie sich unverändert, wogegen sie bei $300\text{--}400^\circ$ unter Wasserverlust schwarzbraun gefärbt wird. Die hierdurch erhaltene Verbindung ist nunmehr in verdünnter Salpetersäure unlöslich geworden. In der Wärme giebt sie mit Salzsäure eine Lösung, deren hellgelbe Farbe darauf deutet, dass die Platinsäure nicht zu Platinmonoxyd reducirt worden ist. Selbst schwacher Glühhitze ausgesetzt ist die Verbindung in Salzsäure vollständig löslich.

Die Analyse der ursprünglichen Verbindung giebt die Formel $\text{BaPtO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ an, welche 43,44 pCt. Platin und 33,67 pCt. Baryt erfordert, während die gefundenen Zahlen für Platin zwischen 42,88 und 43,25 und für Baryt zwischen 32,43 und 33,10 schwankten. Beim Erhitzen

bis circa 300° verlor sie circa 10 pCt. Wasser; die hierdurch hervor-
gebrachte Verbindung ist demnach $\text{BaPtO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Die Verbindungen, welche bei unzureichender Barytmenge gebildet
werden, enthalten eine grössere Anzahl Platin- als Bariumatome und
scheinen Gemenge von Platinsäurehydrat mit platinsaurem Barium in
verschiedenen Verhältnissen zu sein.

Ich werde hier nur eines Bodenfalles erwähnen, dessen Analyse
zur Formel $4\text{PtO}_2 \cdot 3\text{BaO} + 13\text{H}_2\text{O}$ führt — einer Formel, welche
als $3(\text{BaPtO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}) + (\text{PtO}_2 + 4\text{H}_2\text{O})$ aufgefasst werden muss.
Das über Chlorcalcium getrocknete Pulver verlor nämlich beim Er-
hitzen auf 100° 2,43 pCt. Wasser. Nimmt man an, dass ein Viertel
der ganzen Platinmenge (12,25 pCt.) als Platinsäure mit 4 Mol. Was-
ser zugegen ist, so entspricht die Wassermenge, welche dieses Hydrat
bei 100° verlieren soll, 2,33 pCt., einer Zahl, welche sehr gut mit der
direkt gefundenen übereinstimmt.

Bemerkenswerth ist es indessen, dass das Salz $\text{BaPtO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
welches niemals in freiem Zustande beobachtet worden ist, in dieser
Verbindung vorkommt. Das Verhältniss dieser Verbindung deutet an,
dass die verschiedenen Bodensätze, welche durch unzureichenden Baryt-
zusatz ausgeschieden werden, wohl alle lose Verbindungen von platin-
saurem Barium BaPtO_3 mit Platinsäurehydrat $\text{PtO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ sind.

Kopenhagen, den 1sten Mai 1870.

135. E. Klimenko: Ueber die Einwirkung des Phosphorchlorids auf die Pyrotraubensäure.

(Eingegangen am 5. Mai, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bezüglich der Natur der Pyrotraubensäure existiren, wie bekannt,
verschiedene Ansichten. Einige betrachten sie als Oxyacrylsäure (Kolbe,
Wislicenus), andere als das Homologe der Glyoxylsäure (Finck,
Debus). Kekule setzt eine sehr nahe Beziehung der Pyrotrauben-
säure zur Propionsäure voraus, während Wichelhaus sie als ein
Aceton ansieht, in welchem die Methylgruppe durch Oxydation in Car-
boxyl verwandelt ist.

Eine solche Verschiedenheit in der Betrachtung liefert den Be-
weis, wie unzureichend noch unsere Kenntnisse in Betreff dieser
Säure sind.

Ich ging daher gern auf den Vorschlag des Hrn. Prof. Socoloff
ein, die Pyrotraubensäure einer experimentalen Untersuchung zu unter-
werfen und begann damit, dass ich Phosphorchlorid auf die genannte
Säure einwirken liess.

Ein Theil der durch mehrere fractionirte Destillationen erhaltenen

zwischen 160° — 170° siedenden Pyrotraubensäure *) wurde in eine gläserne Retorte mit aufwärts gerichtetem Kühler gebracht und 4—5 Gewichtstheile Phosphorchlorid allmählig zugesetzt. Anfangs ging die Reaction ohne äussere Erwärmung von statten, gegen Ende aber wurde das Gemenge etwas erwärmt, bis alles Phosphorchlorid sich aufgelöst hatte. Bei der Abkühlung krystallisirte eine geringe Menge unverändertes Phosphorchlorid aus. Absichtlich wurde aber immer ein Ueberschuss von diesem genommen, denn wenn dies nicht geschah, schwärzte sich die Mischung. Vom ausgeschiedenen Phosphorchlorid wurde abgossen, und da das gesuchte Product der Reaction zwischen 103° — 105° zu sieden schien, also auf keinen Fall durch Destillation vom Phosphoroxychlorid zu trennen war, wurde das Ganze mit Alkohol behandelt, wobei Erwärmung eintrat. Der Alkohol wurde nach und nach zugesetzt und zwar so lange, bis eine neue Quantität in der erwärmten oder von selbst warm gewordenen Flüssigkeit keine Gasentwicklung mehr hervorrief. Im Ganzen wurden dabei ungefähr 3—4 Vol. Alkohol verbraucht. Bei Zusatz von viel Wasser schied sich am Boden ein schweres rothbraunes Oel ab, das mehrmals mit Wasser, dann mit Wasser, dem Soda zugesetzt war, und zuletzt wieder mit reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt wurde. Beinahe die ganze Quantität ging bei 160° über, zersetzte sich aber dabei sehr wenig, indem etwas Salzsäure frei wurde. Das bei der angegebenen Temperatur gesammelte Product war ganz farblos, hatte einen angenehmen Apfelgeruch, bei 0° ein spec. Gewicht von 1,2493 und lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

- 1) 0,3619 Gr. der Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,464 Kohlensäure und 0,156 Wasser.
- 2) 0,4955 Gr. der Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben — Kohlensäure und 0,22 Wasser.
- 3) 0,4911 Gr. der Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,6295 Kohlensäure und 0,215 Wasser.
- 4) 0,8965 Gr. der Substanz mit Aetzkalk verbrannt, gaben 1,5061 Gr. Chlorsilber.
- 5) 0,5967 Gr. der Substanz mit Aetzkalk verbrannt, gaben 1,0085 Gr. Chlorsilber.

*) In Folge der Verschiedenheit der Angaben über die Darstellung und Ausbeute der Pyrotraubensäure halte ich es für nicht unnütz mitzutheilen, wie ich die Säure zu meinen Versuchen dargestellt habe. Weinsteinensäure, nie über 800 Gr. auf einmal, wurde aus einer kupfernen, cylindrisch aufrecht stehenden, $5\frac{1}{2}$ Liter fassenden Retorte destillirt. Um das starke Aufblähen der Säure und das damit nothwendig werdende Oeffnen der Retorte und Umrühren der Säure zu vermeiden, wurde zu Anfang der Destillation die Retorte zuerst von oben, darauf von der Seite und zuletzt von unten mit Holzkohlen erwärmt. Das Erhitzen wurde so geleitet, dass die ganze Operation in einer Stunde vollendet war. Auf diese Weise habe ich gegen 8 pCt. der angewendeten Weinsteinensäure, bei 160° — 170° siedender Pyrotraubensäure gewonnen.

Diese Zahlen auf Procente berechnet und verglichen mit der Formel $C_5H_8Cl_2O_2$, zugleich die des dichlorpropionsauren Aethers, ergaben:

Berechnet:	Gefunden:		
	1	2	3
C_5 — 60 — 35,09	34,95	—	34,94
H_8 — 8 — 4,68	4,78	4,84	4,84
Cl_2 — 71 — 41,52	41,55	41,79	—
O_2 — 32 — 18,71	—	—	—
<u>171</u> 100,00			

Von starkem, wässrigem Ammoniak wird der Aether unter Braunwerden zersetzt und es scheidet sich beim Stehen Chlorammonium aus. Mit verdünntem Ammoniak zusammengebracht, verwandelt er sich nach ungefähr 30 Stunden in eine weisse krystallinische Masse, die im Alkohol sehr leicht, im Wasser schwerer löslich ist. Beim freiwilligen Verdunsten an der Luft setzen beide Lösungen die Substanz unverändert in Krystallen ab. Weil aber die wässrige Lösung sich dabei gelb färbt und die Lösung in starkem Alkohol zu schnell, also wenig deutliche Krystalle absetzt, so wurde die Substanz zur Reinigung in verdünnten Alkohol gelöst und dann beim Verdunsten in Form grosser, rechtwinkliger Blätter erhalten. In Capillarröhren eingeschlossen, schmilzt die Substanz constant bei 116° , erstarrt aber bei verschiedenen, etwas niedrigeren Temperaturen. In offenen Gefässen erwärmt, verflüchtigt sie sich schon früher ohne vorher zu schmelzen. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur geht eine merkliche Verflüchtigung vor sich. Die Zusammensetzung wurde durch nachstehende Analyse festgestellt:

- 1) 0,3912 Gr. der Substanz im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet und mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,6032 Chlorammoniumplatinchlorid.
- 2) 0,255 Gr. der Substanz im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet, mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischen Kupfer verbrannt, gaben 0,2416 Kohlensäure und 0,0908 Wasser.
- 3) 0,3186 Gr. der Substanz im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet und mit Aetzkalk verbrannt, gaben 0,6376 Chlorsilber und 0,0104 metall. Silber.

Auf Procente berechnet und verglichen mit der Formel $C_3H_5Cl_2NO$ erhält man:

erhält man:	Berechnet:	Gefunden:
C_3 — 36 — 25,35		25,80
H_5 — 5 — 3,52		3,95
Cl_2 — 71 — 50,00		50,34
N — 14 — 9,86		9,40
O — 16 — 11,27		—
<u>142</u> 100,00		

Aus Mangel an Material konnte ich bis jetzt mit dem beschriebenen Aether weiter nur folgende vorläufige Versuche anstellen. In zugeschmolzenen Röhren 30—40 Stunden mit Wasser auf 160° erhitzt, zersetzt er sich vollständig. Es wird dabei Salzsäure frei und ein weisser, amorpher Körper scheidet sich aus, der in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in ätzenden, auch kohlensauren Alkalien aber leicht löslich ist. Der flüssige Inhalt der Röhren, mit Kalk gesättigt, giebt beim Abdampfen, ebenso bei Zusatz von Alkohol ein amorphes Salz. Mit Kalkmilch oder Barytwasser gekocht, zersetzt sich der Aether sehr leicht, wobei sich Chlormetalle und organische Salze bilden, von denen das Kalksalz amorph ist, das Barytsalz aber in Warzen zu krystallisiren scheint.

Ich hoffe über diese Reactionen bald ausführlicher berichten zu können.

136. A. Kekulé und Th. Zincke: Ueber die polymeren Modificationen des Aldehyds.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn. Eingegangen am 18. Mai, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Gelegentlich unserer Untersuchung über das sogenannte Chloraceten und gelegentlich der Versuche, welche der Eine von uns über die Bildung von Crotonaldehyd aus Aldehyd angestellt hat, hatten wir wiederholt Gelegenheit, Beobachtungen über die polymeren Aldehydmodificationen zu sammeln und wir haben es für geeignet gehalten, dieselben durch specielle Versuche noch weiter zu ergänzen.

Die älteren Angaben über diese polymeren Modificationen des Aldehyds zeigen so wenig Uebereinstimmung, dass ausführliche Werke neben dem gewöhnlichen Aldehyd bis zu 5 Modificationen anzuführen genöthigt waren: 1) Eine flüssige bei 81° siedende Modification, die Liebig durch Zufall erhalten hat (Chem. Briefe). 2) Den bei +2° schmelzenden und bei 94° siedenden Elaldehyd, welchen Fehling zufällig erhielt, als er Aldehyd der Winterkälte aussetzte*). 3) Eine flüssige, bei 125° siedende Modification, die Weidenbusch**) durch Einwirkung sehr verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure auf Aldehyd darstellte und für welche Gerhardt den Namen Paraldehyd vorgeschlagen hat. 4) Den nicht schmelzbaren aber sublimirbaren Metaldehyd, von Liebig entdeckt und von Fehling und Weidenbusch wieder beobachtet. 5) Den bei Einwirkung von Chlorzink auf Glycol oder Aldehyd entstehenden Acraldehyd, dessen Bildung Wurtz beobachtete und den Bauer näher untersuchte.

*) Annal. 27. 319.

**) Annal. 66. 152.

Der Acraldehyd ist vor Kurzem von dem Einen von uns als wasserhaltiger Crotonaldehyd erkannt worden. Ueber die andere Modification liegen neuere Untersuchungen von Geuther und Cartmell*) und von Lieben**) vor. Die Ersteren gewannen durch Sättigen von Aldehyd mit SO_2 eine bei 124° siedende und bei $+10^\circ$ schmelzende Modification, welche sie Elaldehyd nannten; der Letztere erhielt durch Erhitzen von Jodaethyl mit Aldehyd und durch Einwirkung von Cyan auf Aldehyd eine bei $123-124^\circ$ siedende Modification, welche in dem einen Fall bei $+12^\circ$, im andern bei $+4^\circ$ schmolz. Die genannten Chemiker sind der Ansicht, die von Fehling und Weidenbusch erhaltenen Körper seien unter sich und mit den von ihnen dargestellten Substanzen identisch; unsere Versuche führen mit Sicherheit zu dem Resultat, dass es in der That ausser dem gewöhnlichen Aldehyd bis jetzt nur zwei aus demselben entstehende Modificationen giebt: 1) den schmelzbaren und destillirbaren Paraldehyd und 2) den unschmelzbaren sublimirbaren Metaldehyd.

In Uebereinstimmung mit Geuther und Cartmell haben auch wir beobachtet, dass sorgfältig gereinigter Aldehyd weder bei längerem Erhitzen noch bei anhaltendem Abkühlen, noch auch bei langem Aufbewahren für sich Aenderung erleidet. Polymere Umwandlung ist immer an die Gegenwart gewisser Substanzen geknüpft, die eine fermentartige Wirkung auszuüben scheinen. In den meisten Fällen werden beide Modificationen gebildet. Der Metaldehyd entsteht vorzugsweise in der Kälte, der Paraldehyd namentlich bei mittlerer und höherer Temperatur. Wenn ein rein dargestellter Aldehyd, ohne dass ihm absichtlich eine fremde Substanz zugesetzt wäre, dennoch spontane Umwandlung erleidet, wie auch wir öfter zu beobachten Gelegenheit hatten, so muss nach unserer Erfahrung angenommen werden, dass trotzdem ein fermentartiger Körper zugegen gewesen sei.

I. Paraldehyd. Sehr viele Substanzen haben, wie wir schon in unserer Abhandlung über das Chloraceten erörtert haben, die Eigenschaft, den Aldehyd zum grössten Theil in Paraldehyd umzuwandeln. Spuren von COCl_2 , HCl oder SO_2 bewirken diese Umwandlung in kurzer Zeit und unter starker Erwärmung. Ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure wirkt noch energischer; bei verdünnter Säure ist dagegen die Einwirkung langsamer. Chlorzink wirkt ähnlich wie Salzsäuregas. Mit Chlorcalcium, Kaliumacetat u. s. w. haben wir keine Paraldehyde erhalten, bei Essigsäure überhaupt keine Wirkung beobachten können.

Dass die erwähnten Körper eine ziemlich vollständige Umwandlung des Aldehyds in Paraldehyd hervorbringen, zeigt das specifische

*) Annal. 112. 116.

**) Annal. Suppl. I. 114.

Gewicht der Rohproducte, welches sich stets dem des reinen Paraldehyd sehr näherte. Die Reindarstellung des Paraldehyds gelingt nicht durch einfache Rectification, weil dabei stets Rückbildung von Aldehyds stattfindet. Man muss also entweder mit Wasser schütteln und das obenauf schwimmende Oel destilliren, oder man lässt zweckmässiger den Paraldehyd ausfrieren und reinigt ihn durch Rectification. Wir haben uns durch besondere Versuche davon überzeugt, dass der nach Weidenbusch's Vorschrift dargestellte Paraldehyd mit dem durch die angegebenen Reactionen erzeugten Producte völlig identisch ist. Auch der durch spontane Umwandlung aus Aldehyd entstehende Körper, den wir öfter und in grösseren Mengen unter Händen hatten, hat genau dieselben Eigenschaften.

Der Paraldehyd hat bei $+15^{\circ}$ das spec. Gewicht 0,998; er erstarrt bei Temperaturen unter $+10^{\circ}$, schmilzt bei $10,5^{\circ}$ und siedet bei 124° . Siedepunkt sowohl als Schmelzpunkt werden durch geringe Beimengungen von Wasser oder Aldehyd stark verändert; Wassergehalt erniedrigt wesentlich den Schmelzpunkt, Aldehydgehalt den Siedepunkt. So erklärt sich manche der ältern Angaben. Der Paraldehyd ist auffallender Weise in warmem Wasser weniger löslich als in kaltem, so dass die kalt bereitete Lösung beim Erhitzen etwa die Hälfte der gelösten Substanz wieder ausscheidet. Die älteren Angaben über die Dampfdichte können wir nach Versuchen, die im Hofmann'schen Apparat angestellt wurden, bestätigen.

In Uebereinstimmung mit Weidenbusch haben auch wir gefunden, dass der Paraldehyd bei der Destillation mit wenig Schwefelsäure sich vollständig in Aldehyd verwandelt. Ganz ähnlich wirken HCl , COCl_2 und ZnCl_2 , wie wir dies früher bereits angegeben haben. Auch Geuther's Angabe, bei Einwirkung von PCl_5 entstehe Aethylidenchlorid*), haben wir bestätigt gefunden. Durch Behandeln mit HCl erhielten wir dasselbe Aethylidenoxychlorid, welches Lieben aus gewöhnlichem Aldehyd dargestellt hat.

II. Der Metaldehyd ist bisher nur durch Zufall erhalten worden. Er entsteht nach unseren Erfahrungen immer, wenn wenig HCl , COCl_2 , SO_2 oder verdünnte Schwefelsäure zu Aldehyd kommt und dann einige Zeit unter 0° abgekühlt wird. Auch kleine Mengen von CaCl_2 und ZnCl_2 bewirken die Bildung von Metaldehyds, beide sogar bei mittlerer Temperatur. Stets wird nur ein kleiner Theil des Aldehyds in Metaldehyd umgewandelt und die Menge desselben nimmt bei längerem Stehen nicht zu. Schon erzeugter Metaldehyd kann sogar verschwinden, wenn Temperaturerhöhung eintritt. Aus diesen Angaben ergibt sich leicht eine Methode zur Darstellung des Metaldehyds. In fast allen Fällen scheidet sich der Metaldehyd in Form

*) Zeitschr. f. Chem. 1865. 32.

feiner weisser Nadeln aus; nur auf Chlorcalcium entstehen, wie schon Fehling fand, grössere durchsichtige und wohl ausgebildete Prismen.

Der Metaldehyd ist unlöslich im Wasser; auch in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff löst er sich in der Kälte wenig, leichter beim Erhitzen. Heisse Lösungen scheiden ihn beim Erkalten in Form feiner aber bisweilen sehr langer Nadeln aus. Bei raschem Erhitzen sublimirt der Metaldehyd plötzlich in Form feiner, weisser, zu verworrenen Flocken vereinigter Nadeln. Bei 112—115° findet diese Sublimation noch deutlich, wenn auch langsam statt; sie erfolgt sehr allmählig sogar schon bei 100°. Hierbei wird stets neben dem sublimirenden Metaldehyd gewöhnlicher Aldehyd erzeugt. Nimmt man das Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren vor, so entsteht natürlich nur Aldehyd; bei 112—115° ist die Umwandlung in wenigen Stunden beendet. *)

Eine Dampfdichtebestimmung konnte bei diesem Verhalten zu keinem Resultate führen.

Bemerkenswerth ist, dass auch der Metaldehyd bei der Destillation mit wenig Schwefelsäure in gewöhnlichen Aldehyd übergeht, und dass er bei Einwirkung von CO Cl_2 oder HCl jenes Gemenge von Aldehyd und Paraldehyd giebt, dessen eigenthümliches Verhalten wir früher beschrieben haben. PCl_5 erzeugt auch mit Metaldehyd Aethylidenchlorid.

Da die Dampfdichte des Metaldehyds nicht bestimmt, und die Moleculargrösse überhaupt aus keiner bis jetzt bekannten Thatsache hergeleitet werden kann, so lässt sich über seine Constitution nichts Bestimmtes sagen. Die Bildung von Aethylidenchlorid und die leichte Rückverwandlung in Aldehyd lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass mehrere Aldehydmoleküle (vielleicht zwei) durch Sauerstoffbindung zu einem complicirten Molecül vereinigt sind.

Dem Paraldehyd kommt ohne Zweifel die Molecularformel $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_3$ zu. Aus seinem Verhalten zu PCl_5 , zu Essigsäureanhydrid**), zu HCl , zu Schwefelsäure und zu den fermentartigen Substanzen, die ihn leicht in Aldehyd verwandeln, kann mit Sicherheit geschlossen werden, dass in ihm drei Aldehydmoleküle durch Sauerstoffbindung ringförmig verkettet sind, wie dies von verschiedenen Chemikern schon seit längerer Zeit angenommen wird.

Die von Lieben ausgesprochene Ansicht, der Paraldehyd sei wohl eine dem Acetal entsprechende Verbindung, also ein Acetyl-Aethyläther des Aethylidenglycols wird durch die Thatsachen widerlegt. Ein

*) Geuther beobachtete dieselbe bei 180°. *Annal.* 106. 252.

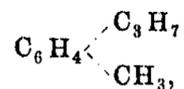
**) Geuther, *Zeitschr. f. Chem.* 1865. 82.

so constituirter Körper müsste mit Essigsäureanhydrid neben dem von Geuther beobachteten Diacetat Essigsäure-Aethyläther, er müsste mit PCl_3 neben Aethylidenchlorid Aethylchlorid und Acetylchlorid geben.

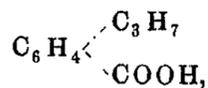
137. Ed. Czumpelik: Ueber Nitrobenzylcyanid und amidirtes Benzylcyanid.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn. Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

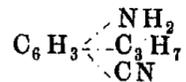
Vor einem Jahre habe ich in dem Laboratorium des Hrn. Prof. A. W. Hofmann in Berlin eine neue Base aus der Cuminsäure von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$ dargestellt, welche ihrer rationellen Formel nach $\text{C}_{10}\text{H}_{10}(\text{NH}_2)\text{N}$ demnach amidirtes Cumonitril ist. Da nun die Cuminsäure selbst ein Derivat des Cymols, des Propylmethylbenzols:



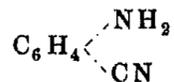
also Propylphenylameisensäure ist:



so wird die Formel des amidirten Cumonitrils den Ausdruck:



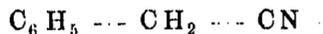
erhalten müssen und ist dasselbe als Amidopropylcyanbenzol aufzufassen. Wie meine rationelle Formel zeigt, ist die von mir dargestellte Base ein Benzolabkömmling mit drei Seitenketten, von denen ausser der Amidogruppe die eine das Cyan, die andere das Alkoholradical bildet und ein directer Verwandter der von Prof. Hofmann zuerst dargestellten Base aus der Benzoesäure, welche



ist.

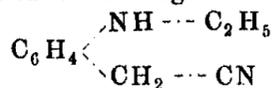
Es war daher für mich interessant zu erfahren, ob auch diejenigen aromatischen Nitrile, in welchen das Cyan nicht an dem Benzolkerne, sondern an dem alkoholischen Reste der Seitenkette hängt, diese Metamorphose durchmachen, oder mit anderen Worten, ob ausser den Nitrilen der Phenylameisensäure und ihrer Homologen auch diejenigen Nitrile aromatischer einbasischer Säuren, welche sich ihrer Constitution nach den Fettsäurenitrilen anschliessen, in Amido-

derivate überführt werden können. Neben der Lösung dieses Problems handelte es sich mir auch in erster Linie um die Darstellung grösserer Mengen einer solchen Base und ich wählte daher das Nitril der Alphetolylsäure

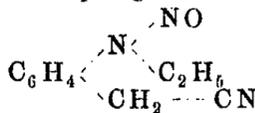


aus dem Grunde, weil man nach der Methode von Cannizzaro sich wie bekannt mit Leichtigkeit aus Toluol grosse Mengen von Benzylchlorid verschaffen kann, welches durch die Reaction auf Cyankalium ebenso glatt in Benzylcyanid übergeht.

Es war meine Sorge, grössere Quantitäten der Base zu bekommen, um das Verhalten derselben gegen salpetrige Säure zu studiren und wo möglich die entsprechende Diazoverbindung zu bekommen. Ausserdem hatte sich die Idee, die Base selbst mit Jodäthyl zu behandeln, um zu der monoäthylirten Verbindung

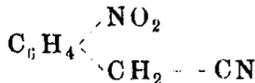


zu gelangen, welche durch salpetrige Säure den Nitrosokörper

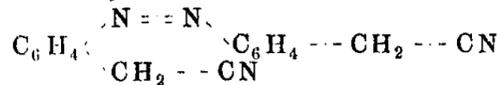


bilden sollte.

Unter Andern sollte auch das nitrirte Benzylcyanid selbst



auf sein Verhalten gegen Natriumamalgam geprüft werden, um den entsprechenden Azokörper



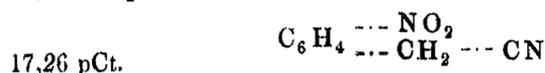
zu erhalten.

Da nun Hr. Radziszewsky in jüngster Zeit*) über das nitrirte Nitril der Phenyllessigsäure, welches mit meinem nitrirten Benzylcyanid identisch ist, eine Mittheilung gemacht hat, so halte ich es für zweckmässig, die Ergebnisse meiner Arbeit zu veröffentlichen.

Was die Darstellung des Benzylcyanids anbelangt, so habe ich Toluol bei seinem Siedepunkte chlorirt, um Benzylchlorid zu erhalten, welches ich nach wiederholten Rectificationen auf alkoholisches Cyankalium einwirken liess. Diese Reaction verläuft äusserst glatt in sehr kurzer Zeit und es wurde mit Leichtigkeit eine Menge von 200 Grm. Benzylcyanid erhalten. Das Benzylcyanid wurde in rauchende Salpetersäure unter Abkühlung eingetröpfelt, über Nacht stehen ge-

*) Diese Ber. 1870, S. 198.

lassen und hierauf die Flüssigkeit in Wasser eingegossen, wo sich ein ölartiger Körper ausscheidet, der nach kurzer Zeit zu Krystallen erstarrt. Dieser Körper wurde mit Wasser gewaschen und da sich derselbe in kaltem Alkohol nur schwer löst, mit Alkohol auf dem Filter so lange gewaschen, als derselbe noch gefärbt ablief. Hierauf wurde das Nitroproduct in kochendem Alkohol gelöst; nach dem Erkalten krystallisirt dasselbe in zolllangen Nadeln aus, welche die Eigenschaft haben, mit alkoholischer Kali- oder Natronlösung sich intensiv roth zu färben, welche Färbung durch Säuren in eine grüne verwandelt wird, über welches Verhalten ich bereits im Monate Februar der rheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde gelegentlich einer von Hrn. Prof. Mohr aufgestellten Hypothese über die Reactionen des Lacmus gegen Alkalien und Säuren eine Mittheilung gemacht habe. Die Natur dieser Verbindung wurde durch die Stickstoffbestimmung sicher gestellt. 0,2265 Substanz gaben bei einem Barometerstande von 74,4 Mm. 33,75 C. C. Stickstoff, welche einem Procentgehalte von 17,86 entsprechen; die Theorie fordert für die Formel



17,26 pCt.

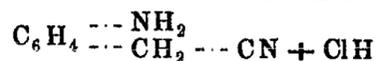
Zur Darstellung der Base wählte ich das frühere Verfahren nach Prof. Hofmann, welches darin besteht, dass man in eine alkoholische Lösung des Nitrokörpers Zink und Salzsäure einbringt, aus der Flüssigkeit dann nach beendeter Operation das Zink mit concentrirter Natronlauge entfernt, die oben aufschwimmende alkoholische Schichte abhebt, mit Wasser verdünnt und die Base mit Aether auszieht. Bei dieser Gelegenheit habe ich mich überzeugt, dass für diesen speciellen Fall die Darstellung der Base mit Zinn und Salzsäure ebenfalls zum Ziele führt, was hier leicht ersichtlich ist, wenn ein Tropfen der alkoholischen Lösung mit alkoholischem Kali nicht mehr roth gefärbt wird. Es wurde hierauf die entstandene Zinnverbindung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt, das ausgefällte Schwefelzinn abfiltrirt, die Flüssigkeit eingengt, wo bei der nothwendigen Concentration das salzsaure Salz der Base in sehr schönen Tafeln auskrystallisirt.

Das salzsaure Salz ist in kaltem Alkohol schwer löslich, es wurde daher wiederholt mit demselben gewaschen, hierauf in heissem Alkohol gelöst, wo nach kurzer Zeit sich tafelförmige Krystalle aus der Lösung ausscheiden.

Das so gereinigte Salz wurde zur Analyse verwendet.

A. Die Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,359 Grm. Substanz gaben 0,3022 Grm. ClAg entsprechend 20,83 pCt. Chlor. Die Theorie fordert für die Formel



21,07 pCt. Chlor.

B. Die Elementaranalyse desselben Salzes gab nachstehende Zahlen:

0,4114 Grm. Substanz gaben 0,8553 Grm. CO_2 und 0,2041 Grm. H_2O entsprechend 56,72 pCt. C und 5,513 pCt. H. Die Theorie fordert 56,98 pCt. C und 5,34 pCt. H.

Die Resultate der Analyse zusammengefasst ergaben für die chlorwasserstoffsäure Base folgende Zusammensetzung:

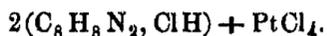
$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$		
	Theorie	Versuch
C_8	96 56,98	56,72,
H_9	9 5,34	5,513,
N_2	28 16,61	—
Cl	35,5 21,07	20,83,
	168,5	100,00

C. Ebenso wurde das Platinsalz der Base analysirt, es gaben:

I. 0,7637 Substanz, 0,2219 Grm. Platin = 29,06 pCt. Pt.,

II. 0,708 Substanz, 0,2055 Grm. Platin = 29,03 pCt. Pt.

Das Platinsalz hat folgende Formel, welche 29,19 pCt. an Platin fordert:

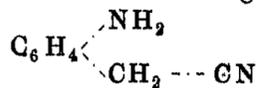


Aus dem salzsauren Salze wurde die Base mit Natronlauge abgetrennt, mit Aether ausgeschüttelt, wo nach dem Verdampfen des Aethers Krystalle der Base, welche concentrisch schuppenförmige Aggregate bilden, sich absetzten. Es wurde versucht, die Base in heissem Wasser zu lösen, in der Erwartung, nach dem Erkalten dieselbe in schönen Krystallen zu erhalten. Das Resultat zeigte jedoch, dass die Base im Wasser gelöst bleibt und erst bei dem Eindampfen als Oel sich abscheidet, das dann bei dem Erkalten erstarrt.

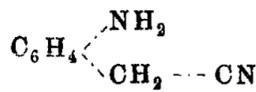
Ausserdem wurde ein Theil des Nitrobenzylcyanids in absolutem Alkohol gelöst und unter vorsichtigem Abkühlen die erforderliche Menge Natriumamalgam hinzugesetzt, um die Nitroverbindung in die entsprechende Azoverbindung umzuwandeln. Die Flüssigkeit wird roth und nach längerer Zeit schön blau. Nach der Zersetzung des Natriumamalgams wurde die Flüssigkeit von dem Quecksilber getrennt, mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure und Wasser versetzt, wobei ein voluminöser grüner Körper niederfällt, der wegen seiner äusserst gallertartigen Beschaffenheit mit Hilfe der Bunsen'schen Pumpe filtrirt und gewaschen wurde. Dieser Körper hat die Eigenschaft, mit alkoholischer Kali- und Natronlösung sich intensiv blau zu färben, aus welchen Lösungsmitteln derselbe durch verdünnte Säuren in grüne Flocken ausfällt.

Ueber seine elementare Zusammensetzung, sowie über das Verhalten der Base gegen die von mir angeführten Reaktionsmittel behalte ich mir vor später weitere Mittheilungen zu machen.

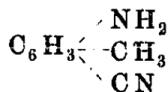
Zum Schlusse erlaube ich mir nur noch die Bemerkung, dass die von mir dargestellte Base, für welche ich den Namen Amidobenzylcyanid vorschlage, als ein Benzolabkömmling mit zwei Seitenketten



ein Glied einer homologen Reihe bildet, welche sich von den von Hrn. Prof. Hofmann in die Wissenschaft eingeführten amidirten Nitrilen durch die verschiedene Anlagerung des Cyanrestes unterscheidet; demnach ein Isomeres mit der aus der Toluylsäure darzustellenden Base bildet:

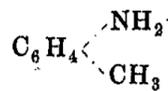


Amidobenzylcyanid

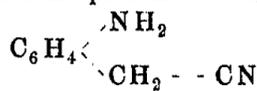


Amidotolunitril.

Dass das Amidobenzylcyanid auch als Toluidin aufgefasst werden kann, in welchem ein Methylwasserstoffatom durch Cyan ersetzt ist, ist nach der rationellen Formel dieses Körpers mit einbegriffen:



Methylamidobenzol

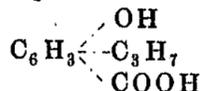


Amidobenzylcyanid.

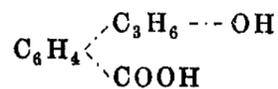
138. Ed. Czumpelik: Ueber einige Derivate der Cuminsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn. Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bei der letzten Naturforscher-Versammlung zu Innsbruck hatte bereits Hr. Prof. Kekulé über eine von mir dargestellte Oxysäure gesprochen, über welchen Gegenstand ich kurz darauf der KK. Akademie in Wien eine Notiz eingereicht habe. Diese von mir aus der Cuminsäure dargestellte Oxysäure ist nach ihrer chemischen Constitution von der Oxysäure Cahours*), welche dieser Chemiker aus Cuminamin säure mit Stickoxydgas erhalten hatte, ganz verschieden. Die Oxysäure Cahours ist unbedingt als ein carboxylirtes Thymol



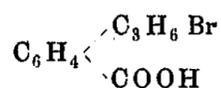
aufzufassen, während der von mir dargestellten Oxysäure ihrer Genesis nach die rationelle Formel



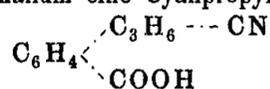
*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX., 20.

zukommt, sie daher als Oxypropylphenylameisensäure erscheint. Diese Oxypropylphenylameisensäure erscheint daher als ein Glied einer Reihe von aromatischen, zweiatomig einbasischen Säuren, welche die wirklichen correspondirenden Verbindungen der Milchsäuregruppe bilden; denn sie enthält, wie Kekulé zuerst in seinen Untersuchungen über Glycolsäure und Milchsäure gezeigt hat, zwei Wasserreste, von denen der eine an mit Sauerstoff gebundenem Kohlenstoff hängt und demnach dem Wasserreste der Säuren entspricht, während das andere Hydroxyl nur an Kohlenstoff und Wasserstoff angekettet ist und daher dem Hydroxyl der Alkohole gleichkommt; kurz, der chemische Charakter dieser Säure wird klar definiert, wenn man sie als einen Benzolabkömmling mit zwei Seitenketten auffasst, von denen die eine ein Alkohol, die andere eine Säure ist.

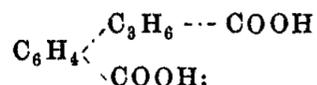
Ich habe das Studium der Derivate der Cuminsäure weiter fortgesetzt und war vor allem anderen darauf bedacht, aus der Cuminsäure die gebromte Cuminsäure zu erhalten, weil dieselbe mir als Ausgangspunkt mehrerer anderen Verbindungen dienen sollte. So sollte die Einwirkung dieser gebromten Säure, welche ihrer Constitution nach



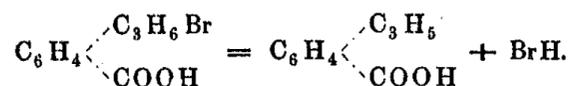
ist und für welche ich den Namen Brompropylphenylameisensäure vorschlage, auf Ammoniak das dem Glycocolle entsprechende aromatische Alanin liefern; ebenso lag es in meiner Absicht, durch Einwirkung von Cyankalium eine Cyanpropylphenylameisensäure



zu erhalten, welche durch die Reaction auf alkoholische Kalilösung die Dicarbonsäure



folglich eine propylirte Phtalsäure geben sollte, und endlich deutete die Theorie die Möglichkeit an, dass in der bromhaltigen Säure selbst durch Abspaltung von Bromwasserstoff eine dichtere Bindung der Kohlenstoffatome eintreten, demnach eine wasserstoffärmere Säure gebildet werden könnte:



Ich stieß bei der Darstellung der gebromten Säure auf nicht erwartete Schwierigkeiten, so zwar, dass es mir trotz vieler abgeänderter Versuche bis jetzt nicht gelingen wollte, die Brompropylphenyl-

ameisensäure rein zu erhalten. So gaben mehrere bei dem Schmelzpunkte der Cuminsäure erhaltenen Bromproducte einen variablen Procentgehalt von 14,61 pCt., 16,40 pCt. Brom, während die Theorie 32,93 pCt. Brom fordert.

Ich dachte auf Grundlage der Erfahrungen, die Beilstein bei der Halogenisirung aromatischer Kohlenwasserstoffe gemacht hatte, bessere Resultate zu erzielen, indem ich die Bromirung der Cuminsäure bei ihrem Siedepunkte vornahm. Die Analyse ergab ein der Voraussetzung ganz entgegengesetztes Resultat, indem durch diese Operation der Bromgehalt bis auf 5,88 pCt. herabgedrückt wurde, obgleich, wie selbstverständlich, immer nur mit berechneten Quantitäten der Reactions-Substanzen gearbeitet wurde.

Ich versuchte es nun weiter, die Cuminsäure in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform zu lösen und bei einer Temperatur von 30—40° C. langsam die abgewogene Menge Brom aus einem Tropfgefäße zufließen zu lassen. Die verschiedenen Brombestimmungen von mehreren Operationen ergaben 13,62, 16,24, 16,46 pCt. an Bromgehalt. Diese Resultate deuten daher schon auf die geringe Beständigkeit der gebromten Säure und in dem geringen Bromgehalte des bei dem Siedepunkte der Cuminsäure erhaltenen Bromproductes liegt offenbar der Schlüssel zu diesem eigenthümlichen Verhalten.

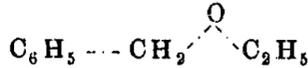
In der letzten Zeit glaube ich eine Reaction gewählt zu haben, welche es mir ermöglichen dürfte, die bromhaltige Säure rein zu erhalten und so eine correcte Methode für die Darstellung der von mir erwähnten Verbindungen zu haben. Ich habe nämlich Cuminsäure in einem Glasrohre mit rauchender Bromwasserstoffsäure und der erforderlichen Menge Brom eingeschmolzen und auf 120° C. im Luftbade erhitzt. Nach zwei Stunden wurde die Operation unterbrochen, die Röhre nach dem Erkalten geöffnet, wobei Ströme von Bromwasserstoffsäure entweichen und das gebromte Product aus Petroleumäther umkrystallisirt. Die erhaltene Säure hat die Eigenschaft, durch Effloresciren am Rande des Gefäßes in sehr schönen dendritischen Krystallen anzuschieszen, welche bei der Analyse einen Bromgehalt von 24,25 pCt. zeigten.

Bei dieser Gelegenheit möge es mir auch gestattet sein, einer Erscheinung zu erwähnen, welche ich bei der jetzigen Darstellung der Oxypropylphenylameisensäure zu beobachten Gelegenheit hatte. Das Verfahren, welches ich in diesem Jahre gegen das frühere einschlug, wich nur darin ab, dass ich in einem Kolben mit verkehrtem Kühler die gebromte Cuminsäure eine längere Zeit mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung, aus absolutem Alkohol bereitet, gekocht habe. Wiederholte Analysen mit der so dargestellten Substanz gaben folgende Resultate:

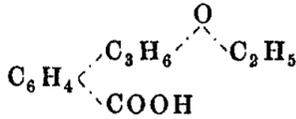
I. 0,2245 Grm. Substanz gaben 0,5710 Grm. CO_2 und 0,1502 Grm H_2O , entsprechend 69,36 pCt. C. und 7,42 pCt. H;

- II. 0,2642 Grm. Substanz gaben 0,6729 Grm. CO₂ und 0,1774 Grm. H₂O, entsprechend 69,47 pCt. C. und 7,463 pCt. H;
- III. 0,351 Grm. Substanz gaben 0,8884 Grm. CO₂ und 0,2190 Grm. H₂O, entsprechend 69,04 pCt. C. und 6,933 pCt. H;
- IV. 0,2055 Grm. Substanz gaben 0,5244 Grm. CO₂ und 0,1294 Grm. H₂O, entsprechend 69,58 pCt. C. und 6,997 pCt. H

Die Theorie fordert für die Formel C₁₀H₁₂O₃ einen Procentgehalt von 66,68 pCt. Kohlenstoff und 6,66 pCt. Wasserstoff, und es weichen daher diese Analysen um ein Bedeutendes von der theoretischen Menge ab. Bedenkt man übrigens die Thatsache, dass Benzylchlorid mit alkoholischer Kalilauge Benzyläthoxyl



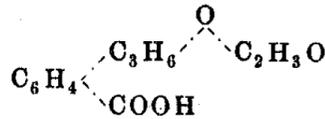
gibt und ebenso Monochloressigsäure mit Kalium- oder Natriumalkoholat Aethylglycolsäure liefert, aus welcher das Alkoholradical durch Alkalien nicht verdrängt werden kann, so muss man um so eher einräumen, dass die leicht zersetzbare Brompropylphenylameisensäure mit alkoholischer Kalilösung Aethoxypropylphenylameisensäure wird zu erzeugen im Stande sein. Von dieser Idee ausgehend, nähern sich meine Analysen den theoretischen Werthen:



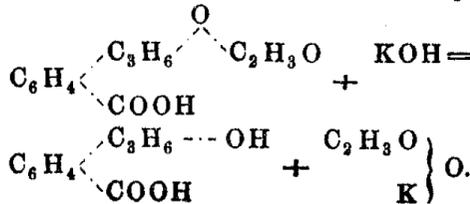
Aethoxypropylphenylameisensäure.

	Theorie	Versuch
C ₁₂ 144	69,23	69,36,—69,47—69,04—69,6,
H ₁₆ 16	7,69	7,42,— 7,46— 6,93— 6,99,
O ₃ 48	23,08	— — — —
	208	100,00.

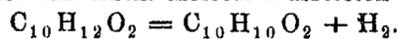
Um übrigens hier Klarheit zu schaffen, werde ich die gebromte Säure auf eine alkoholische Lösung von essigsaurem Kali einwirken lassen, um so die Acetoxypropylphenylameisensäure



zu erhalten, welche sich wohl voraussichtlich mit Kalilauge in essigsaures Kali und Oxypropylphenylameisensäure wird spalten lassen:



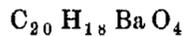
Wie aus dem früher erwähnten Verhalten der gebromten Säure zu ersehen ist, zeichnet sich dieselbe durch ihre geringe Beständigkeit aus, welche mögliche Erscheinung hervorgegangen durch eine dichtere Bindung der Kohlenstoffatome im Propylreste, die Theorie ins Auge gefasst hatte. Diese Voraussetzung wurde auch durch den Versuch bestätigt. Bei dem Erhitzen der bromhaltigen Säure im Kohlensäurestrom zeigte es sich, dass dieselbe mit Leichtigkeit ihren Bromgehalt als Bromwasserstoff abgibt und die zurückbleibende Säure nur Spuren von Brom enthält. Es wurde die auf diese Art erhaltene neue Säure aus kochendem Wasser mehrmals umkrystallisiert und hierauf in das Barytsalz verwandelt. Offenbar ist diese neue Säure, für welche ich den Namen Allylphenylameisensäure vorschlage, aus der Cuminsäure durch Verlust von einem Molecül Wasserstoff hervorgegangen:



Zur Analyse wurde das Barytsalz verwendet:

- I. 0,5893 Grm. Substanz gaben bei dem Erhitzen auf 112--120° C. 0,019 Grm. Wasser ab; demnach gaben 0,5803 Grm. Substanz 1,0876 Grm. CO₂ und 0,2165 Grm. H₂O, entsprechend 52,04 pCt. C und 4,217 pCt. H;
- II. 0,4845 Grm. Substanz gaben 0,9285 Grm. CO₂ und 0,1784 Grm. H₂O, entsprechend 52,26 pCt. C und 4,092 pCt.

Die Formel



verlangt 52,24 pCt. C und 3,91 pCt. H.

Eine Barytbestimmung gab 29,63 pCt. Barium; die Theorie fordert für die obige Formel 29,9 pCt. an Barium.

Die bei dem Trocknen abgegebene Wassermenge beträgt 3,225 pCt.; der Formel



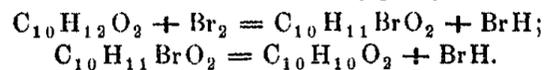
entspricht ein Wassergehalt von 3,778 pCt.

Ich erlaube mir noch die Bemerkung zu machen, dass auf dieselbe Erscheinung auch Glaser*) kam, als er Brom auf Hydrozimmtsäure bei einer Temperatur von 160° C. einwirken liess, um eine der Monobromphenylpropionsäure isomere Säure zu erhalten. Nach der Bromirung war die erhaltene Säure bromfrei und es wurde daher die Hydrozimmtsäure unter Bildung von zwei Molecülen Bromwasserstoffsäure in Zimmtsäure verwandelt. Ebenso hatte dieser Chemiker an der von ihm dargestellten Phenylbrompropionsäure**) eine äusserst unbeständige Verbindung gefunden, die bereits bei 130° C. sich in Bromwasserstoff und Zimmtsäure spaltet. Offenbar tritt hier bei der Cuminsäure ein analoger Fall auf, welcher zuerst durch Substitution

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXLIII., 345.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXLVII., 96.

von einem Atom Wasserstoff gegen ein Atom Brom in Brompropylphenylameisensäure übergeht, die dann wieder unter Abspaltung von einem Molecül Bromwasserstoffsäure die Allylphenylameisensäure bildet:



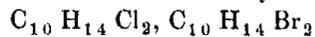
139. Ed. Czumpelik: Zur chemischen Geschichte des α Cymols.

(Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Bonn. Eingegangen am 9. Mai, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Das α Cymol kommt meistens in Begleitung des Cuminols, des Aldehyds der Cuminsäure vor; so fanden es Gerhardt und Cahours in dem Oele von *Cuminum Cyminum* und Trapp in dem Oele von *Cicutavivosa* und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass das Cuminol durch einen Oxydationsprocess aus dem Cymol hervorgegangen ist.

Wir verdanken nun Cannizzaro die bekannten allgemeinen Methoden zur Darstellung aromatischer Alkohole; anderseits zeigte dieser Forscher*) dass aus Benzylalkohol mit Kalilauge leicht Toluol regenerirt wird, während Kraut**) ebenfalls unter denselben Bedingungen die Bildung des Cymols aus dem Cuminalkohol beobachtet hatte. Dieses chemische Verhalten des Cuminalkohols resp. des Cuminols, anderseits das erwähnte natürliche Vorkommen des Cymols in Gesellschaft mit Cuminol brachten mich auf die Idee, die Darstellung der Derivate des Cymols aus diesem Kohlenwasserstoff zu versuchen.

Bekanntlich hat Siveking***) bei dem Einleiten von Chlor oder dem Zusatz von Brom zu Wasser, auf welchem Cymol schwimmt, directe Verbindungen dieser Haloide mit Cymol von der Formel



erhalten, welche wasserhelle ölige Flüssigkeiten sind, die sich nicht im Wasser, schwierig im Weingeist lösen. Bei dem Aufbewahren zersetzen sich diese Verbindungen unter Entwicklung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure; ebenso wurde durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung der Bromverbindung alles Brom unter Bildung einer dem Cymol höchst ähnlichen Substanz entzogen, für welche Siveking die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ für wahrscheinlich hält. Diesen Angaben widerspricht Fittig†) geradezu. Aus seinen Untersuchungen geht hervor, dass das α Cymol sich nicht direct mit zwei Atomen Brom verbindet. Es bildet sich vielmehr ein schweres, öliges, weder für

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XC., 252.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII., 66.

***) Jahresber. 1858, 426, Anmerkng.

†) Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 289.

sich, noch mit den Wasserdämpfen unzersetzt destillierbares Substitutionsproduct. Die Versuche Fittigs, eine krystallisirte, bromreichere Verbindung zu erhalten, waren vergebens. Ausserdem hat Fittig das chemische Verhalten des α Cymols und β Cymols studirt und dabei gefunden, dass diese beiden gleich zusammengesetzten Körper Nitroverbindungen liefern, die sich von einander unterscheiden und Fittig hält demnach die Verschiedenheit dieser beiden Kohlenwasserstoffe für erwiesen.

Um nun das mir gestellte Problem zu lösen, war ich bemüht, mir das einfach gechlorte Substitutionsproduct des Cymols $C_{10}H_{13}Cl$, welches das Chlor jedoch nur in der Seitenkette enthalten durfte, zu verschaffen. Dieses Chlorcymol sollte durch die Einwirkung von alkoholischem Kaliumacetat Cumylacetat geben, das dann als Ausgangspunkt der übrigen Cymol-Abkömmlinge dienen sollte, wobei ich, gestützt auf die Erfahrungen Atkinson's*), dass nämlich die Chlorverbindung des Aethylens $C_2H_4Cl_2$ nur schwierig auf eine alkoholische Lösung von Kaliumacetat einwirkt, meine Zuflucht zu eingeschmolzenen Röhren nahm. Zu diesem Ende habe ich folgendes Verfahren befolgt; Zuerst wurde das α Cymol durch fractionirte Destillation von dem Cuminaldehyd getrennt und durch mehrere Tage in einem Kochkolben mit verkehrtem Liebig'schen Kühler mit Natrium gekocht, dann destillirt und über Natrium rectificirt. Die Menge des so rectificirten Cymols betrug 125 Grm. Darauf wurde mit Hilfe desselben Apparates bei dem Kochpunkte des Cymols etwas mehr als die berechnete Menge von Chlor, welches ich aus Chlorwasserstoffsäure und saurem chromsaurem Kali entwickelt habe, eingeführt. Die Reaction verläuft bei einem temperirten Gasstrome regelmässig unter Entwicklung von Strömen von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure. Tritt jedoch die Chlorentwicklung stärker auf, so entzündet sich der Dampf des Cymols in der Chloratmosphäre unter Abscheidung von Kohle. Um dieses zu verhüten, habe ich durch ein T-Rohr Kohlensäure mit dem Chlorgase gemengt und dieses so verdünnte Chlorgas auf das siedende Cymol einwirken lassen, wodurch die Reaction regelmässig verlief. Das gechlorte Product wurde mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen und der Rectification unterworfen, die jedoch wegen der Zersetzung des gechlorten Productes unterbrochen wurde. Bei einer Wiederholung der Arbeit werde ich mich des Vacuums bedienen, um so möglichst die Zersetzung des Chlorproductes zu vermeiden. Eine Analyse des Rohproductes gab 15,69 pCt. Chlor; die Theorie fordert für die Formel $C_{10}H_{13}Cl$ 21,07 pCt. Chlor.

Ich habe dieses gechlorte Product auf eine concentrirte alkoholische Lösung von geschmolzenem Kaliumacetat in zugeschmolzenen

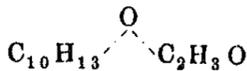
*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX., 232.

Röhren bei einer Temperatur von 150° C. im Luftbade durch mehrere Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen zeigte die massenhafte Abscheidung von Chlorkalium, dass die Einwirkung stattgefunden habe. Der Röhreninhalt wurde von Chlorkalium abfiltrirt, aus dem Filtrat der Alkohol abdestillirt und die Vorlage gewechselt, als das Thermometer die Höhe von 236° C. erreicht hatte. Das überdestillirte ölige Product wurde mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen, rectificirt und über trockenem Chlorcalcium entwässert. So dargestellt, ist dieser Körper eine ölarartige, eigenthümlich angenehm riechende Flüssigkeit, deren Geruch an den des Oeles des Rosenholzes erinnert.

Die Verbrennung gab folgende Zahlen:

- I. 0,1866 Grm. Substanz gaben 0,5065 Grm. CO₂ und 0,1677 Grm. H₂O, entsprechend 74,04 pCt. C und 9,9 pCt. H;
 II. 0,1669 Grm. Substanz gaben 0,4523 Grm. CO₂ und 0,1500 Grm. H₂O, entsprechend 73,91 pCt. C und 9,96 pCt. H.

Die Formel



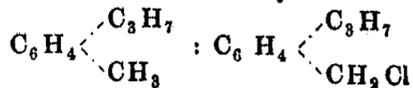
verlangt 75,01 pCt. C und 8,33 pCt. H.

	Theorie	Versuch
C ₁₂	144 75,01	I. 74,04 II. 73,91,
H ₁₆	16 8,33	I. 9,9 II. 9,98,
O ₂	32 16,66	— —
	<hr/> 192	<hr/> 100,00

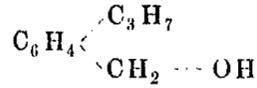
Wenn auch der Kohlenstoff zu niedrig und der Wasserstoff zu hoch ausgefallen ist, so beweist das nur, dass mein Cumylacetat nicht absolut rein war, und höchst wahrscheinlich etwas Cymol beigemischt enthielt. Doch die bedeutende Annäherung an die von der Theorie geforderten Werthe und der Abstand derselben von der Zusammensetzung des Cymols, welches einen Procentgehalt von 89,56 pCt. Kohlenstoff fordert, sprechen offenbar für die Verwirklichung meiner Idee. Uebrigens habe ich das gechlorte Cymol auf eine alkoholische Lösung von reinem Cyankalium unter analogen Verhältnissen einwirken lassen und ein Product erhalten, das wie das Benzylcyanid aussieht und eben so betäubend nach Cyan riecht.

Es wird jetzt meine Sorge sein, das gechlorte Cymol rein zu erhalten und aus diesem auf dem hier beschriebenen Wege den entsprechenden Alkohol und durch Oxydation desselben die ihm correspondirende Säure zu bekommen, und ebenso aus dem Cumylcyanid durch alkoholische Kalilösung die daraus resultirende Säure zu bilden.

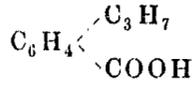
Hier sieht nun die Theorie nachfolgende mögliche Fälle voraus: Ist nämlich die Substitution in der Methylkette des Cymols



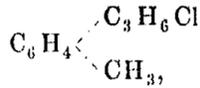
erfolgt, so muss ich auf diese Art auf den Cuminalkohol



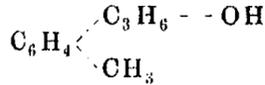
resp. die Cuminsäure



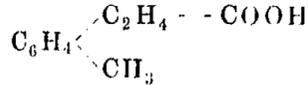
kommen; ist jedoch das Chlor in der Propylkette des Cymols



so werde ich unbedingt ein Isomeres des Cuminalkohols

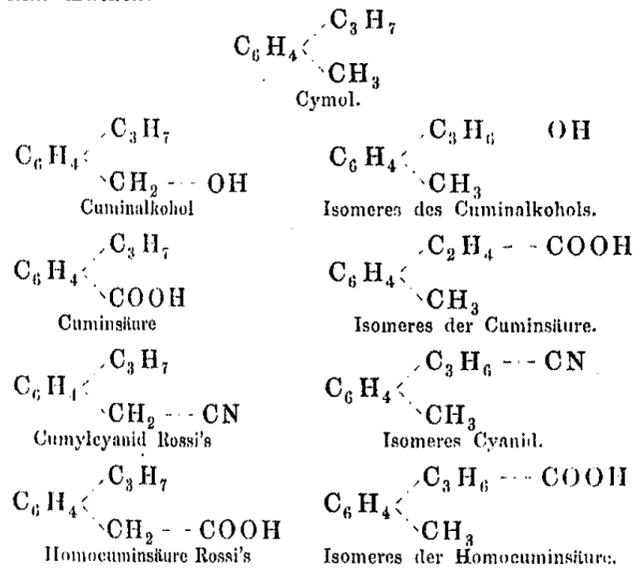


und der Cuminsäure

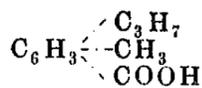


erhalten.

Ebenso interessant wird es, ob ich durch die Zersetzung des Cumylcyanids zur Homocuminsäure Rossi's gelangen oder ein Isomeres derselben erhalten werde. Nachstehende Formeln werden das Gesagte klar machen:



Ich hatte übrigens noch vor vermittelst der Merz'schen Reaction, Cymolsulfosäure auf Cyankalium einwirken zu lassen, um so ein anderes Isomeres der Homocuminsäure,



die Propylmethylphenylameisensäure zu erhalten und hoffe auf diese Art durch meine Versuche weitere Beiträge zu liefern, um die chemische Natur des α Cymols aufzuhellen.

140. J. Y. Buchanan: Ueber die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf unterschwefligsaures Blei.

(Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Edinburgh. Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Das unterschwefligsaure Blei wurde durch Fällen einer Bleiacetat-lösung mit unterschwefligsaurem Natron dargestellt. Der so erhaltene Niederschlag wurde bei 100° getrocknet und mit zwei Molekülen PCl_5 in einer Retorte mit aufsteigendem Kühler behandelt. Die Reaktion begann von selbst und wurde später durch Erwärmen unterstützt. Der Apparat gestattete die Absorption der entweichenden Gase durch Wasser. Nach beendigter Einwirkung wurden die flüchtigen Producte abdestillirt und fractionirt. Die Flüssigkeit fing bei 60° an zu sieden und wurde in drei Theilen aufgefangen, nämlich unter 100°, von 100° bis 111° und über 111°. Ein constanter Siedepunkt liefs sich nicht beobachten. Die Flüssigkeit war fast vollständig unter 120° übergegangen, es blieben nur ungefähr zwei Tropfen einer braunen Flüssigkeit, die sich nicht unzersetzt überdestilliren liefs und mit Wasser übergossen eine schmierige Masse von Schwefel gab. In der wässrigen Flüssigkeit liefsen sich H_3PO_4 und SO_2 nachweisen.

Die drei Fraktionen wurden auf folgende Weise weiter getheilt. Die Erste (unter 100°) in drei Portionen, siedend — unter 75°, zwischen 75° und 102° und zwischen 102° und 108°. Die Zweite (100° bis 111°) in zwei Portionen — 100° bis 112° und 112° bis 116°. Die Dritte wurde ihrer geringen Menge halber nicht weiter getheilt. Um die Natur der so erhaltenen Producte zu ermitteln, wurden sie mit Wasser zersetzt und die so gebildeten Säuren untersucht.

Fraktion unter 75° — in kaltes Wasser geworfen, zersetzte sich langsam. Beim Erwärmen trat die Zersetzung unter geringer Schwefel-Ausscheidung ein, und in der wässrigen Flüssigkeit wies man SO_2 , HCl und H_3PO_4 nach.

Fraktion 75°—102° — zersetzte sich mit Wasser anfangs ziemlich langsam, etwa wie Phosphoroxchlorid, es blieb ein Tropfen, der sich erst beim Erwärmen löste, und zwar unter geringer Opalisirung. Man wies SO_2 , HCl und H_3PO_4 nach.

Fraktionen 100° — 112° und 112° — 116° gaben dieselben Reaktionen, nur daß die Zersetzung mit steigendem Siedepunkte um so langsamer erfolgte.

Schwefelsäure und phosphorige Säure wurden vergebens in den Zersetzungsprodukten gesucht. Sämtliche wässrige Flüssigkeiten gaben mit Salpetersäure in der Kälte eine Schwefelausscheidung.

Die flüssigen Produkte bestanden demnach aus SOCl_2 , POCl_3 und einer S-, P- und Cl- enthaltenden Substanz, welche sich mehr oder weniger unverändert in Wasser löste und so die obenerwähnte Schwefelausscheidung verursachte. Ich glaube, dass sie PSCl_3 war, welches mit der großen Menge POCl_3 bei einer Temperatur beträchtlich unter seinem Siedepunkt übergang und von letzterem sehr schwer zu trennen war.

Der Rückstand, welcher in der Retorte zurückblieb, nachdem alles Flüchtige verjagt war, bestand ausschliesslich aus PbCl_2 . Es konnte weder Schwefel noch Phosphor darin aufgefunden werden.

Die entweichenden Gase bestanden aus HCl und SO_2 in ungefähr gleicher Menge. Daß die SO_2 nicht von der Zersetzung etwa nachgewiesener Dämpfe herrührt, erweist einmal ihre bedeutende Menge, und ferner die Abwesenheit irgend einer Spur Phosphorsäure.

Diese Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, um einigen Aufschluss über die Constitution der unterschwefligen Säure zu erhalten. Allein das Auftreten freier SO_2 vermag ich nicht zu erklären. Vielleicht daß die Anwesenheit des Wassermoleküls, ohne welches das Bleisalz nicht existenzfähig zu sein scheint, eine Rolle mitspielt. Nur Eins steht fest, dass die unterschweflige Säure nicht als eine Schwefelsäure betrachtet werden kann, worin ein Hydroxyl durch ein Hydrosulfoxyl ersetzt ist. Denn, wäre dies der Fall, so musste man unbedingt mit PCl_5 Chlorulfoxyl (SO_2Cl_2) bekommen, und folglich beim Zersetzen mit Wasser Schwefelsäure.

141. **H. Hlasiwetz und J. Habermann: Zur Kenntniss einiger Zuckerarten. (Glucose, Rohrzucker, Levulose, Sorbin, Phloroglucin.)**

(Eingegangen am 10. Mai.)

Vor mehreren Jahren veröffentlichte der Eine von uns ein Verfahren, aus dem Milchzucker eine neue Säure zu gewinnen.*)

Eine wässrige Lösung des Zuckers wurde in verschlossenen Gefässen bei 100° mit Brom behandelt, und der entstandenen bromhaltigen Substanz das Brom durch Silberoxyd wieder entzogen.

*) Annal. Chem. Pharm. CXIX. 281.

Bei der näheren Untersuchung der so entstandenen Säure betheiligte sich Hr. L. Barth*) und es wurde festgestellt, dass sie die Formel $C_6H_{10}O_6$ besitzt, und ihre Bildung wahrscheinlich durch das Zwischenglied $C_6H_{10}O_5Br_2$ zu Stande kommt, welches mit Silberoxyd sich in Bromsilber und in die neue Säure umsetzt.

Schon damals vorgenommene Versuche, nach diesem Verfahren auch aus anderen Zuckerarten analoge Säuren zu erhalten, scheiterten daran, dass in den meisten Fällen sich Bromwasserstoff bildet, der tiefere Zersetzungen zu humusartigen Producten veranlasst, von denen eine, allenfalls nebenbei entstandene Säure zu trennen unmöglich war.

Diese Säure aus dem Milchzucker, die isomer mit der Diglycoläthylensäure gefunden, und deshalb Isodiglycoläthylensäure genannt wurde, blieb vereinzelt und ihre Constitution unerörtert. Gleichwol konnte man annehmen, dass auch andere Zuckerarten analoge Derivate zu geben im Stande wären, wenn man die Bedingungen entsprechend ändert.

Der beim Milchzucker eintretende Vorgang hatte uns Interesse genug, Versuche dieser Art wieder aufzunehmen, von denen wir uns Erfahrungen versprachen, die geeignet sein könnten, neue Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution der Zucker zu gewinnen. Bisher theilte man sie zunächst nach ihrer Fähigkeit oder Unfähigkeit zu vergähren, in zwei Hauptklassen.

Es war darum wichtig, Repräsentanten jeder dieser Klassen der Untersuchung zu unterziehen, und zu ermitteln, ob die, nur erst beim Milchzucker gekannte Ueberführung in eine besondere Säure mit dieser Fähigkeit im Zusammenhange steht.

Es hat sich in der That gezeigt, dass die Gährungsfähigkeit auch parallel geht mit der Fähigkeit eine solche Säure zu bilden, die noch den Kohlenstoff des Zuckers unverändert besitzt, dass aber schwer, oder nicht gährende Zuckerarten in andere Säuren übergehen, die kohlenstoffärmer sind.

Wir beschreiben zunächst die höchst einfache Methode, nach welcher wir zu bestimmten Säuren aus den untersuchten Zuckerarten gelangt sind.

Das beim Milchzucker befolgte Verfahren ist nur dahin abgeändert, dass statt Brom Chlor angewendet und bei gewöhnlicher Temperatur, in freilich viel längerer Zeit, vollführt wurde, was dort Brom in der Hitze schnell bewirkt: Die Bildung gechlorter Producte, welche sich durch Silberoxyd in Säuren verwandeln lassen, oder an sich schon (chlorhaltige) Säuren sind.

Ziemlich verdünnte Lösungen der oben genannten Zuckerarten wurden mit Chlorgas so lange behandelt, als noch eine Absorption

*) Annal. Chem. Pharm. CXXII. 96.

wahrzunehmen war. Diese Behandlung muss bei etwas grösseren Mengen wenigstens 4—5 Tage lang fortgesetzt werden. Die überschüssiges Chlor enthaltende Flüssigkeit wurde dann durch hindurchgesaugte Luft vom Chlor befreit, in einer Schale erwärmt und in Schlamm von Silberoxyd so lange eingetragen, bis die Flüssigkeit neutral war.

Dann wurde schnell filtrirt, mit siedendem Wasser lange nachgewaschen, die Filtrate sofort mit Schwefelwasserstoff behandelt und die vom Schwefelsilber abfiltrirten, meistens kaum gefärbten sauren Flüssigkeiten im Wasserbade concentrirt. Aus den rohen, meist noch etwas der Zersetzung entgangenen Zucker enthaltenden Säuren wurden die Kalksalze dargestellt, die, wenn auch erst nach langem Stehen krystallisirten.

Sie dienten gereinigt dazu, durch das Zwischenglied eines Bleisalzes die freie Säure zu erhalten.

Traubenzucker

(Glucose) liefert in solcher Weise nur Säure, welche der Isodiglycoläthylensäure aus der Lactose (Lactonsäure) an der Seite steht, und darum Gluconsäure genannt sein soll.

Die Gluconsäure ist ein saurer Syrup. Sie giebt leicht und schön krystallisirende Salze mit Kalk und Baryt; auch der gluconsaure Aethyläther krystallisirt gut.

Amorph sind die Salze des Bleis, Cadmiums und der Alkalien.

Die Analyse dieser Verbindungen führt zur Formel $C_6H_{12}O_7$ für die freie Säure.

Der Bildung der Gluconsäure geht die Entstehung einer chlorhaltigen Verbindung voraus, wahrscheinlich $C_6H_{12}O_6Cl_2$, die zu isoliren nicht gelingt.

Die Menge des als Salzsäure in der gechlorten Flüssigkeit befindlichen Chlors ist äusserst gering und beträgt in keinem Falle so viel, dass eine Substitution des Wasserstoffs durch Chlor im Zucker angenommen werden dürfte.

Rohrzucker

liefert bei der gleichen Behandlung wie der Traubenzucker auch die gleiche Säure.

Die Levulose dagegen und das Sorbin geben unter diesen Umständen keine der Lactonsäure und Gluconsäure analogen Säuren, sondern aus ihrer Lösung, mit Chlor und dann mit Silberoxyd behandelt, entsteht Glycolsäure.

Nach dem angegebenen Verfahren wurde sie als Kalksalz erhalten. Analysen und genaue Vergleiche liessen keinen Zweifel über die Identität.

Das Phloroglucin aber, welches einiger seiner zuckerähnlichen Eigenschaften wegen in den Kreis der Untersuchung gezogen wurde, verhält sich darin etwas abweichend, dass aus seiner gechlorten Lösung sich das Product der Chlorirung mit Aether ausziehen lässt. Dasselbe wurde nach seiner Reinigung durch Destillation, und den Verbindungen nach, die es mit grosser Leichtigkeit giebt, als Dichloressigsäure erkannt.

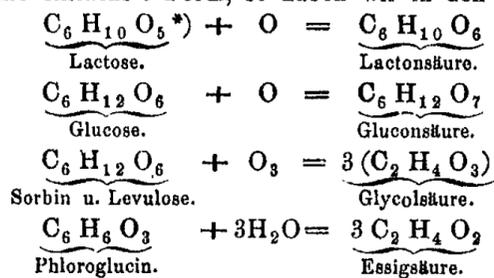
Daneben entsteht viel Salzsäure. Diese beiden Säuren sind die einzigen Zersetzungsproducte des Phloroglucins unter diesen Verhältnissen.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen dürften geeignet sein, uns über die Natur dieser Zuckerarten etwas näher zu orientiren.

Wir sehen zunächst, dass dieselbe Reaction und Behandlungsweise bei Traubenzucker ganz verschieden verläuft als bei seinem nächsten Verwandten, dem Fruchtzucker, und dem diesem isomeren Sorbin. Der Traubenzucker wird oxydirt; seine Kohlenstoffkette bleibt unverehrt, es wird nur noch Sauerstoff angelagert, und es entsteht eine neue Säure. Der Fruchtzucker und das Sorbin dagegen werden total zersetzt, die Kohlenstoffketten gesprengt, es entstehen drei symmetrische Trümmer, die durch Oxydation in Glycolsäure verwandelt erscheinen.

Ganz analog zerfällt das Phloroglucin; seine Bruchstücke nehmen die Form der Dichloressigsäure an.

Sehen wir von den Zwischenproducten ab und reduciren den Prozess auf seine einfachste Form, so haben wir in den 4 Fällen:



Es ist schon mehrfach hervorgehoben, dass bei der Chlorirung des Traubenzuckers eine Substitution des Chlors für Wasserstoff in seinem Molecül nicht wohl annehmbar erscheint.

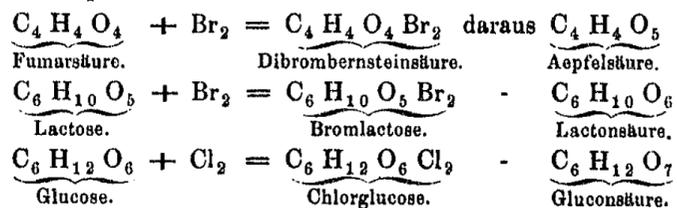
Das Chlor (oder Brom wie bei der Bildung der Lactonsäure aus aus der Lactose) kann nur addirt werden, und die Säure entsteht

*) Die ältere Formel des Milchzuckers $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ist hier nur gebraucht, um den Parallelismus der Reaction anschaulicher zu machen.

Ist der Milchzucker $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ also isomer mit dem Rohrzucker, so geht der Bildung der Säure offenbar eine Wasserabspaltung voraus, sowie auch aus dem Rohrzucker, wenn er, wie es der Fall ist, Gluconsäure liefert, zuerst Traubenzucker entsteht.

vermittelt eines chlorhaltigen Zwischenproducts, wengleich sich dieses nicht rein abscheiden lässt.

Ein Beispiel ähnlicher Art unter den Säuren liefert die Fumarsäure:



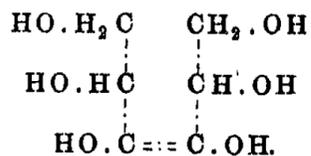
Diese Zuckerarten wären demnach in ihrer Weise ungesättigte Verbindungen und für den Traubenzucker weiss man in der That durch Linnemann, dass er direkt H_2 aufnehmen, und in Mannit übergehen kann.

Die Gluconsäure $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{O}$ ist offenbar dem

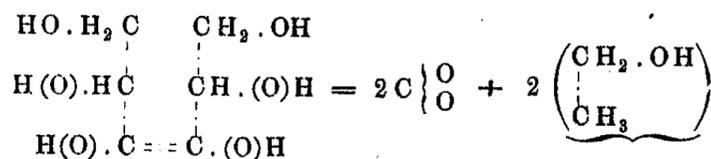
Mannit $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2$ parallel und enthält den Sauerstoff an derselben Stelle, wie der Mannit den Wasserstoff**).

Sie unterscheidet sich dadurch von der Mannitsäure v. Gorup's, mit der sie isomer ist, die den Sauerstoff an anderer Stelle enthalten muss.

Berücksichtigt man zunächst die am meisten charakteristische Spaltung des Glucosemolecöls in Alkohol und Kohlensäure bei der Gährung, so könnte man sich seine Structur vorstellen wie folgt:



Bei der Gährung sättigen sich die zwei untersten C-Atome mit den (eingeklammerten) Sauerstoffatomen, und der Rest giebt genau 2 Molecüle Alkohol.



Die Gegenwart der Aldehydgruppe COH würde zum andern die Reductionswirkungen der Glucose, kurz, ihr in manchen Stücken aldehydartiges Verhalten erklären.

Der Formel entspräche ferner die, durch Schützenberger und Naudin ermittelte Thatsache, dass bei der Behandlung der Glu-

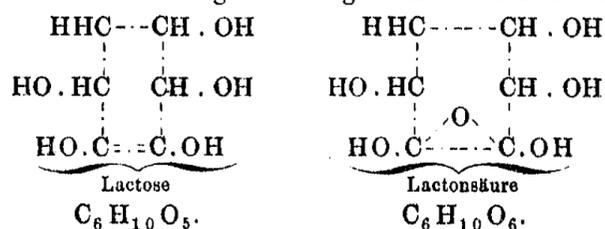
***) Der Mannit wird in wässriger Lösung von Chlor, bei gewöhnlicher Temperatur sonst gar nicht angegriffen. Nach fünftägiger Einwirkung wurde fast die ganze angewendete Menge dieses Zuckers wieder erhalten.

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 2

1870

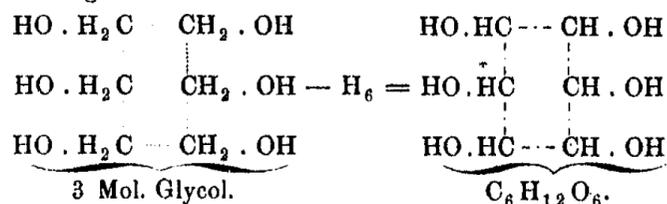
Bestätigen sich die hier gegebenen Formeln für die Glucose und die Gluconsäure, so würden diesen entsprechend die Lactose und die Lactonsäure durch die folgenden ausgedrückt werden können:



Eine, von der Glucose und Lactose wesentlich verschiedene Structur müsste dagegen die Levulose und das Sorbin besitzen, deren Molecüle bei der Einwirkung des Chlors ganz zerrissen werden.

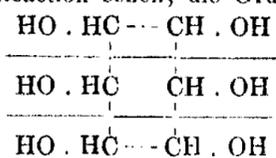
Es ist gezeigt worden, dass aus den drei Bruchstücken, deren jedes $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ist, Glycolsäure wird, wenn man das nächste Product der Einwirkung des Chlors mit Silberoxyd behandelt.

Die Structur eines Zuckers, aus welcher sich diese Zersetzung erklärt, lässt sich auf die Annahme bauen, dass sich 3 Molecüle Glycol unter Elimination von 6 Atomen Wasserstoff condensiren. Daraus würde hervorgehen:

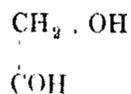


Mit der Glucose und Lactose verglichen, hätten hier alle Kohlenstoffatome die gleiche Bindung, 1:1, während bei den oben genannten Zuckern zwei Atome Kohlenstoff durch doppelte Bindung verknüpft sind.

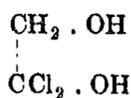
Darin liesse sich ein Grund für ihre grössere Widerstandsfähigkeit bei der gleichen Reaction sehen; die Gruppe



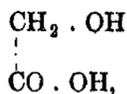
zerfällt jedoch bei der Einwirkung des Chlors nach der Richtung der einfachen Striche in drei symmetrische Theile, die die Lagerung eines Glycolsäurealdehyds



annehmen würden. Hierzu addirt sich das Chlor, die intermediäre Verbindung



bildend, welche weiterhin durch Silberoxyd in



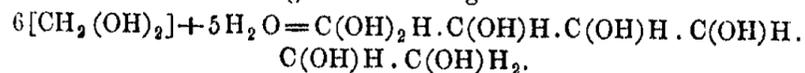
Glycolsäure übergeht.

Es wird also, und ist diese Beobachtung schon hervorgehoben worden, bei der Spaltung auch dieser Zuckerarten keine Salzsäure gebildet. Wären die Bruchstücke $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ Essigsäure, so könnte die Glycolsäure nicht ohne das Zwischenglied der Monochloressigsäure, also nicht ohne gleichzeitige Bildung von Salzsäure entstehen.

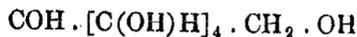
Baeyer, der zuletzt die Bildung des Zuckers in den Pflanzen und sein Zerfallen bei der Gährung in geistvollster Weise interpretirt hat (diese Berichte 1870, 63), leitet die im Vorstehenden gegebene Formel aus der Condensation des Formaldehyds ab; er sagt:

„Der Formaldehyd hat nach Hofmann's Untersuchungen in Gasform die Zusammensetzung COH_2 , aber nichts hindert uns, ihn in wässriger Lösung als $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ anzusehen.

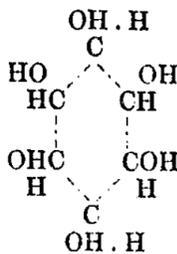
„Wenn man nun annimmt, dass je ein OH eines Molecüls mit je einem H eines andern Wasser bildet, und dass die dadurch frei gewordenen Kohlenstoffaffinitäten sich mit einander verbinden, so bekommt man bei 6 Molecülen folgende Gleichung:



„Nimmt man dann noch ein Wasser fort, indem man aus der Gruppe $\text{C}(\text{OH})_2$ am linken Ende eines austreten lässt, oder durch Condensation der beiden Endglieder einen Ring bildet, so bekommt man entweder:



oder



Carius's Phenose.“

Baeyer vindicirt also eine dieser beiden Formeln der Phenose.

Es wird jetzt Interesse haben, die Phenose derselben Reaction zu unterwerfen wie die beiden Zuckerarten, welche Glycolsäure liefern, und zu ermitteln, ob sie sich hierbei gleich oder verschieden verhält.

Ist das letztere der Fall, so würden die beiden isomeren Formeln vorläufig für die Levulose und das Sorbin beizubehalten sein.

Bestimmter noch die der einen, und die der andern Zuckerart zukommende zu bezeichnen, ist jetzt noch nicht möglich und kann nur auf Grund weiterer Versuche geschehen.

Was endlich das Phloroglucin betrifft, so geht zunächst aus der Art seines Zerfallens in Dichloressigsäure hervor, dass es nicht, wie man bisher glauben konnte, unter die Derivate des Phenols, und damit in die sogenannte aromatische Reihe gehört.

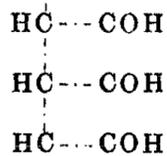
Die Formel $C_6H_3(OH)_3$, wenn sie die eines solchen Derivats sein soll, entspricht nur der Pyrogallussäure, die durch Zink in der Hitze zu Benzol reducirt werden kann.

Wenn diese Formel auch für das Phloroglucin gebraucht wurde, so geschah es, weil nachgewiesen ist, dass dasselbe drei, durch Benzoyl (C_7H_5O), (und Acetyl, C_2H_3O) ersetzbare Wasserstoffatome*), also dreimal die Hydroxylgruppe und ausserdem drei andere Wasserstoffatome enthält, welche durch Brom ersetzbar sind.**)

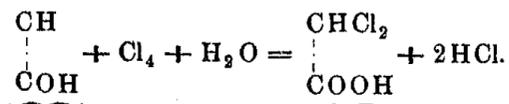
Es ist aber charakteristisch, dass es durch die Einwirkung des Chlors zerfällt wie die nicht gährungsfähigen Zucker, wenngleich mit dem Unterschiede, dass sich dabei Salzsäure bildet.

Es theilt überdies mit den Zuckerarten den süssen Geschmack.

Alles das berücksichtigt, ergibt sich als wahrscheinlichste Structur des Phloroglucins die folgende:



Der Spaltung durch Chlor in die drei horizontalen Theile C_2H_2O folgt ohne vorausgehende Essigsäurebildung sofort die Entstehung der Dichloressigsäure nach dem Schema:

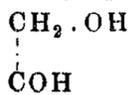


Nach dieser Formel sind alle bisher gekannten Derivate des

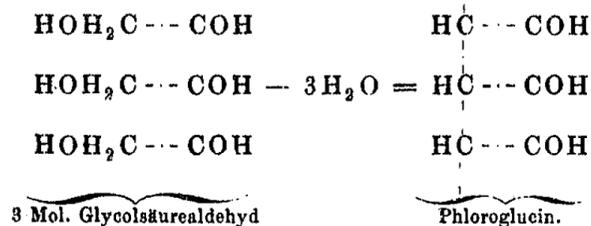
*) Ann. d. Chem. Bd. 120, S. 201.

**) Ebendasselbst Bd. 96, S. 118.

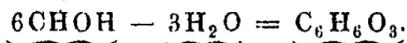
Phloroglucins leicht verständlich und sie gestattet, dasselbe durch Condensation unter Wasseraustritt aus dem Aldehyd der Glycolsäure



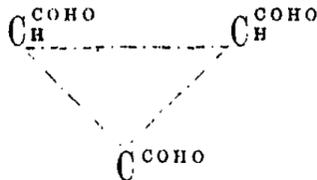
entstanden zu denken.



Ein Isomeres des Phloroglucins würde entstehen, wenn sich 6 Molecüle Formaldehyd unter Austritt von Wasser condensirten.



Es ist nicht zu verkennen, dass das Phloroglucin durch die gegebene Auffassung in eine Beziehung zur Phenaconsäure von Carius $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ treten würde, da dieser Chemiker die Formel giebt:



Es bestände zwischen den beiden Verbindungen das Verhältniss von Aldehyd und Säure und es war zu versuchen, ob die Oxydation des Phloroglucins nicht zur Phenaconsäure führt.

Der Versuch, mit einem Rest des zur Verfügung stehenden Materials ausgeführt, zeigte jedoch, dass man bei Anwendung von übermangansaurem Kali als Oxydationsmittel nur Oxalsäure erhält.

Offenbar wirkt also auch der Sauerstoff unter diesen Verhältnissen wie das Chlor, sprengt den Complex des Phloroglucins in drei Theile ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$), deren jeder, sich mit Sauerstoff verbindend, Oxalsäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) liefert.

Wir haben begonnen, die Producte zu untersuchen, welche nach dem hier beschriebenen Verfahren aus den Proteinverbindungen erhalten werden.

Wien, 8. Mai 1870.

142. Julius Thomsen: Ueber die Wärmeentwicklung bei der Schwefelsäure in Wasser.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Obgleich die Untersuchung über die Reaction der Schwefelsäure auf Wasser einem Abschnitt meiner thermochemischen Untersuchungen angehört, dessen Publication erst nach einiger Zeit stattfinden kann, glaube ich doch die Resultate dieser speciellen Untersuchung mittheilen zu müssen, um anderen Forschern, die sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigen, die Mühe dieser Untersuchung zu ersparen.

Ueber die Wärmeentwicklung bei der Reaction von Schwefelsäure auf Wasser sind schon mehrfach Versuche angestellt, wie von Hess, Abria, Favre und Silbermann und selbst habe ich im Jahre 1853 (Pogg. Annal. Bd. 90) einige Versuche über diesen Gegenstand veröffentlicht. Die Mehrzahl dieser Untersuchungen besitzen aber nicht die Genauigkeit, welche auf dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft wünschenswerth ist. Da diese Reaction aber für mathematische Untersuchungen über die chemischen Wirkungen nach unbestimmten Proportionen ein geeignetes Feld darbieten, habe ich nicht die Mühe gespart, durch eine Reihe von sorgfältig ausgeführten Versuchen das Material für eine solche Untersuchung zu liefern. In den Versuchen von Favre und Silbermann, die auf eine besondere Genauigkeit der Resultate Anspruch machen, sind die verwendeten Quantitäten gar zu gering, um ein genaues Resultat geben zu können. Ich habe dagegen in allen Versuchen, durch welche grosse Zahlen bestimmt werden sollten, stets für jeden Versuch ein ganzes Aequivalent Schwefelsäure (49 Grm. Hydrat) verwendet, etwa das Hundertfache der von den genannten Forschern verwendeten Menge.

Indem ich in der später folgenden Publication meiner Arbeiten alle Einzelheiten der Versuche mittheilen werde, beschränke ich mich hier darauf, den allgemeinen Gang der Untersuchung anzudeuten. In der ersten Gruppe von Versuchen sind Hydrate, welche 1, 2, 3, 4, 6, 10, 20 und 50 Molecüle Wasser enthielten, mit der an 100 Molecülen fehlenden Wassermenge verdünnt ($\text{S}\ddot{\text{H}}_2^\alpha$, $\text{H}_2^{100-\alpha}$). Alle diese Hydrate wurden mit der grössten Genauigkeit bestimmt, so dass ein Fehler von 1 Promille in der Grösse ihrer Molecularzahl kaum stattfindet.

Bei den Versuchen selbst habe ich jede zur Erzielung eines genauen Resultats nöthige Rücksicht genommen, und bei der Berechnung der Versuche ist die specifische Wärme der Lösungen berücksichtigt. Die Resultate sind die folgenden in ganzen Zahlen ohne Abkürzung.

Tafel I.

α	$(\dot{S}H_2^\alpha, \dot{H}_2^{100-\alpha})$
1	16850 ^c
2	10578
3	7486
4	5742
6	3768
10	1910
20	602
50	174

Die zweite Gruppe von Versuchen haben den Zweck, die Wärmeentwicklung zu bestimmen, welche bei der Mischung von stark verdünnter Schwefelsäure mit Wasser entsteht. Die Säure wurde jedesmal mit ebensoviel Wasser gemischt, als sie schon enthielt. Die Versuche entsprechen demnach der allgemeinen Formel $(\dot{S}H_2^\alpha, \dot{H}_2^\alpha)$ und reihen sich direct an die Versuche der ersten Gruppen an, deren letztes Glied für $\alpha = 50$ auch der letzten Formel angehört. Die Versuche gehen bis zu einer Verdünnung mit 1600 Molecülen Wasser, indem α successiv gleich 100, 200, 400 und 800 ist. Die Resultate sind die folgenden:

Tafel II.

α	$(\dot{S}H_2^\alpha, \dot{H}_2^\alpha)$
50	174 ^c
100	206
200	248
400	328
800	216

Da das Molecularvolumen der verdünnten Säure mit der Verdünnung wächst, konnte in diesen Versuchen nur eine geringere Menge Schwefelsäure verwendet werden, nämlich respective 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{16}$ Aequivalent. Es war deshalb nothwendig zur genauen Bestimmung dieser kleinen Zahlen eine genaue Bestimmung aller Constanten des Calorimeters und des Thermometers zu haben, was durch eine zahlreiche Anzahl von Versuchen, in welchen Wasser mit Wasser gemischt wurde, sich erreichen liess.

Aus den in diesen beiden Tafeln enthaltenen Zahlen berechnet man nun leicht die Wärmeentwicklung, welche durch Vermischen eines Molecüls Schwefelsäurehydrats mit Wasser in steigender Menge hervortritt. Es ist nämlich

$$\text{III/132} \quad (\dot{S}H_2, \dot{H}_2^\alpha) = (\dot{S}H_2, \dot{H}_2^{100}) - (\dot{S}H_2^\alpha, \dot{H}_2^{100-\alpha})$$

wodurch sich die Werthe der Reaction für α von 1 bis 100 aus der Tafel I. berechnen, während durch Addition der Zahlen der Tafel II. die übrigen Werthe für $\alpha = 200$ bis $\alpha = 1600$ erhalten werden. Die Resultate sind in der folgenden Tafel enthalten:

Tafel III.

α	(S O ₄ H ₂ , α H ₂ O)
1	6272°
2	9364
3	11108
5	13082
9	14940
19	16248
49	16676
99	16850
199	17056
499	17304
799	17632
1599	17848

Die Wärmeentwicklung bei der Mischung von Schwefelsäure mit Wasser steigt demnach anfangs sehr rasch; das erste Molecül Wasser entwickelt etwa $\frac{1}{3}$, die zwei ersten Molecüle zusammen etwa $\frac{1}{2}$ der ganzen Wärmemenge, welche ein Molecül Schwefelsäurehydrat bei sehr starker Verdünnung zu entwickeln im Stande ist. Ferner zeigen die Zahlen, dass die Wärmeentwicklung bis zu 1600 Molecülen Wasser steigt, und es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass sie erst bei einer unendlich grossen Wassermenge ein Maximum erreicht.

In *Compt. rend.* L. 1150 haben Favre und Quillard eine Untersuchung über denselben Gegenstand veröffentlicht. Die Versuche gehen bis zu 60 Molecülen Wasser, und sind mit dem Quecksilbercalorimeter angestellt. Die Resultate sind durchgehend 4—5 Procent zu hoch, was wahrscheinlich seinen Grund in der Ungenauigkeit der Angaben des Quecksilbercalorimeters hat (siehe meine Mittheilung in diesen Berichten. 1869 S. 701).

In einer früheren Mittheilung über diesen Gegenstand im Jahre 1853 (*Pogg. Annal.* Bd. 90 S. 274) habe ich auf theoretischem Wege das Gesetz der Wärmeentwicklung beim Mischen von Schwefelsäure und Wasser entwickelt, und gelang damals zur Formel

$$R_{\alpha} = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} C,$$

welche die Wärmemenge ausdrückt, welche ein Molecül Schwefelsäurehydrat beim Vermischen mit α Molecülen Wasser entwickelt, indem

β und C constante Grössen sind. Die Uebereinstimmung der aus der Formel abgeleiteten Werthe mit denjenigen der damals bekannten Versuche, welche nur bis zu 10 Molecülen Wasser sich erstreckten, war sehr befriedigend.

Ich habe nun auf Grundlage meiner neuen Bestimmungen die Berechnung der Constanten der Formel nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeführt, indem ich für diese Berechnung die 4 ersten Werthe der Tafel III. benutzt habe. Das Resultat dieser Berechnung ist

$$C = 17994^\circ$$

$$\beta = 1,8615.$$

Die Grösse C ist die Wärmeentwicklung, welche für $\alpha = \infty$ oder unendlicher Verdünnung eines Molecüls Schwefelsäure mit Wasser eintreten würde. Aus der Tafel III. ergibt sich für $\alpha = 1599$ der Werth 17848° . Diese bedeutende Annäherung verdient Aufmerksamkeit, weil die grösste für die Berechnung benutzte Zahl 13082° ist, nämlich für $\alpha = 5$.

Berechnet man nun nach der Formel

$$R_\alpha = \frac{\alpha}{\alpha + 1,8615} 17994^\circ$$

die den Versuchen entsprechenden Werthe, so erhält man die in der folgenden Tafel enthaltenen Werthe:

Tafel IV.

α	$\ddot{S}H_2, \alpha H_2$		
	Formel	Versuch	Differenz
1	6288°	6272°	— 16°
2	9320	9364	+ 44
3	11104	11108	+ 4
5	13112	13082	— 30
9	14910	14940	+ 30
19	16388	16248	— 140
49	17336	16676	— 660
99	17662	16850	— 812
199	17828	17056	— 772
399	17912	17304	— 608
799	17956	17632	— 324
1599	17980	17848	— 132
∞	17994	—	—

Wie man sich erinnern wird, sind für die Berechnung der Constanten der Formel nur die 4 ersten Zahlen für $\alpha = 1, 2, 3, 5$ be-

nutzt worden, dennoch ist die Formel ein getreuer Ausdruck für die Reaction bis $\alpha = 9$, denn für diesen Werth beträgt die Abweichung nur 2 Promille. Bei der stärkeren Verdünnung treten aber Abweichungen hervor, die für $\alpha = 99$ ihr Maximum erreichen und erst für $\alpha = \infty$ wieder zu verschwinden scheinen. Es zeigt dieses, dass bei der stärkeren Verdünnung andere Wirkungen, als diejenigen, welche als Grundlage für die Berechnung der Formel gedient haben, einen Einfluss auf das Resultat ausüben, während bei der schwächeren Verdünnung diese unbekanntes Wirkungen als verschwindend zu betrachten sind.

Hr. C. Marignac hat vor Kurzem in *Archives des sciences publiques et naturelles* V. 36 p. 326 einige Versuche über die beim Mischen von Wasser mit stark verdünnter Schwefelsäure eintretende Wärmeentwicklung bestimmt. Diese Versuche entsprechen im Ganzen meinen in Tafel II. mitgetheilten Versuchen; dass die von Hrn. Marignac gefundenen Werthe nicht ganz mit den meinigen übereinstimmen bei der sehr starken Verdünnung ($\frac{1}{99}$), ist von weniger Bedeutung, weil Hr. M. seine Versuche nur als vorläufige betrachtet.

Wenn die oben angeführte Formel, die ein genauer Ausdruck für die Reaction der Schwefelsäure im Intervall von 0 bis 10 Molecülen Wasser, auch für das Intervall von 9 bis -1 Molecül, d. i. für die Reaction des Schwefelsäureanhydrids auf ein Molecül Wasser, gültig wäre, dann liesse sich die bei der Lösung von Schwefelsäureanhydrid in Wasser entstehende Wärmeentwicklung berechnen. Für $\alpha = -1$ giebt nämlich die Formel -20887° , was demnach die Zersetzung des Schwefelsäurehydrats in Anhydrid und Wasser entspricht. Addirt man ferner zur Grösse

$$(\text{SO}_3, \text{H}_2\text{O}) = 20887^\circ$$

den Werth der Formel für $\alpha = \infty$, oder

$$(\text{SO}_3, \text{H}_2, \text{Aq}) = 17994^\circ,$$

dann erhält man für die Wärmeentwicklung für die Mischung des Schwefelsäureanhydrids mit einer unendlich grossen Menge Wassers

$$(\text{SO}_3, \text{Aq}) = 38881^\circ.$$

Ein im Jahre 1840 von Hess angestellter Versuch (Pogg. Ann L.) hat den Werth 40400° gegeben, und Berthelot schätzt den Werth (Bull. soc. chim. XIII) zu $36000 - 40000^\circ$. Der berechnete Werth 38881° stimmt demnach recht gut mit diesen Zahlen. Als ich vor einigen Jahren die vorliegenden Untersuchungen über das Verhalten der Schwefelsäure zum Wasser anstellte, war es meine Absicht auch diese Grösse zu bestimmen; eine genaue Bestimmung dieser Zahl bot mir aber bedeutende Schwierigkeiten dar, so dass ich sie auf eine fernere Zeit aufgeschoben habe, weil mir an einer absoluten, und nicht an einer approximativen Bestimmung gelegen war.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Mai 1870.

Correspondenzen.

14. C3. Friedel, aus Paris am 10. Mai.

In der Sitzung der Akademie vom 23. April berichteten die HHrn. Cahours und Gal über neue Platinderivate von Phosphorbasen. Die Darsteller gingen von der Voraussetzung aus mit Triäthylphosphin eine sauerstoffhaltige Base zu gewinnen, analog derjenigen die Hr. Liebreich dargestellt hat, durch Oxydation von Cholin, (Neurin) und durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Trimethylamin. Als sie auf dem Wasserbade ein Gemenge von Triaethylphosphin und Chloressigsäure — dann auch dieselbe Base mit Chlor-essigaether einwirken liessen, sahen sie es zu einer krystallinischen Masse erstarren. Fügt man dem Produkt, das mit Monochloressigaether erhalten, Platinchlorid hinzu, so erhält man schöne, orangefarbene Schuppen, die in Wasser wenig löslich, in Alkohol und Aether fast unlöslich sind, und die man leicht reinigen kann. Das Produkt bildet sich durch Addition von Monochloressigaether mit Triaethylphosphin.

Das Produkt, das mit freier Säure gebildet ist, giebt ein Platinsalz, das in feinen orangefarbenen Nadeln krystallisirt; aber wenn man die Flüssigkeit besonders bei Gegenwart eines Ueberschusses von Triaethylphosphin kochen lässt, entsteht ein gelbes, sehr beständiges Produkt, welches man auch durch Einwirkung von Triaethylphosphin auf Platinchlorid erhalten kann. Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht der Formel $(P(C_2H_5)_3)_2PtCl_2$; es ist analog dem grünen Magnussalz $(NH_3)_2PtCl_2$.

Es bildet schöne bernsteingelbe durchsichtige Prismen, welche dem klinorhombischen System angehören. Der Winkel des Prismas ist $92^\circ 30'$, und die Grundfläche macht mit den Seitenflächen des Prismas Winkel von $112^\circ 30'$.

Lässt man eine Auflösung von der beschriebenen Verbindung in absolutem Alkohol auf Bromkalium, Jodkalium, Kaliumsulfhydrat oder essigsaurem Kalium in alkoholischer Lösung einwirken, so entstehen die gechlorten resp. gebromten Verbindungen u. s. w., die alle krystallinisch sind.

Gleichzeitig mit dem gelben Körper bildet sich ein anderer von derselben Zusammensetzung, der weiss und in Aether unlöslich ist. Er entsteht durch die Einwirkung von Triaethylphosphin auf den gelben Körper. Beide absorbiren ein Molecül Brom oder Jod und verbinden sich mit Ammoniak und den Aminen, indem sie schöne krystallinische Körper bilden.

Hr. H. St. Claire Deville legt eine Notiz von Hrn. Ditte über die Verbrennungswärme des Jods vor. Der Verfasser hat zuerst die Quantität Jodsäureanhydrid bestimmt, die nothwendig ist, um ein gegebenes Gewicht rothen Phosphors vollständig zu Phosphorsäure umzusetzen. Dabei hat er die Quantität der Wärme beobachtet, die durch die Einwirkung einer bekannten Menge Jodsäure auf ein ebenfalls bekanntes Gewicht Phosphor frei wird. Da die durch die Bildung der Phosphorsäure entwickelte Wärme bekannt, sowie auch diejenige, welche gelöste Jodsäure abgibt, wenn sie wasserfrei wird, so braucht man nur diese beiden Wärmemengen von der gemessenen abzuziehen, um die Zersetzungswärme der Jodsäure zu erhalten, oder was auf dasselbe herauskommt, die Verbrennungswärme des Jods durch Sauerstoff. Er hat so gefunden, dass diese letztere 110 Cal. beträgt auf ein Gramm Jod. Die Lösungswärme des Anhydrids beträgt — 5,7 Cal. auf ein Gramm, und die der Säure — 12,7 Cal., wobei als Endpunkt eine Lösung mit 5 Procent wasserfreier Säure angenommen wurde, deren Verdünnung keine merkliche Wärmeerscheinung mehr hervorruft.

Wenn man die Contractionswärme der wasserhaltigen Säure berechnet mit Hülfe der Dichtigkeiten der Lösungen, des Ausdehnungscoefficienten und der specifischen Wärme, so findet man 6,45 Cal. per Gramm.

Man kann daraus die Verbindungswärme des Jodsäure-Anhydrids mit Wasser ableiten, die 0,6 Cal. per Gramm beträgt.

Herr Berthelot hat Wärmeuntersuchungen über die verschiedenen Zustände des Schwefels angestellt. Er hat speciell den unlöslichen Schwefel studirt, der sich bildet, wenn das Licht auf eine Lösung dieses Körpers in Schwefelkohlenstoff wirkt. Er hat sich die Frage gestellt, ob diese Umbildung stattfindet mit Wärme-Absorption oder Freiwerden. Um diese Frage zu entscheiden, hat er zunächst die Lösungswärme des octaëdrischen Schwefels bestimmt, und gleich — 12,8 Cal. per Gramm gefunden.

Was die Umbildung des octaëdrischen Schwefels in den unlöslichen anbetrifft, so hat er die umgekehrte Erscheinung zur Messung gewählt, die leicht bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von Schwefelwasserstofflösung hervorzubringen ist. Diese Wirkung ist genügend schnell, vornehmlich wenn die Schwefelwasserstofflösung mit einem Zehntel Alkohol versetzt ist, damit der Schwefel leichter befeuchtet wird. Für den unlöslichen Schwefel aus Schwefelblumen ist so eine Verwandlungswärme von 2,7 Cal. per Gramm gegen 18° 50' gefunden worden. Bemerkenswerth ist dabei, dass der lösliche Schwefel, der also erhalten wird, nicht identisch dem octaëdrischen ist. Seine Lösungswärme ist — 15,4 Cal. per Gramm und also $\frac{1}{4}$ höher als die des octaëdrischen Schwefels. Es ist demnach Schwefel in einem neuen

Zustande. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigt er noch das schlauchartige Aussehen des unlöslichen Schwefels, aber allmählig bedecken sich die Schläuche mit Krystallen und darauf wird die Lösungswärme diejenige des octaëdrischen Schwefels. Der Verfasser bezeichnet den Körper in diesem Zustande als löslichen amorphen Schwefel. In Schwefelkohlenstoff gelöst scheidet er sich nicht anders als unter der octaëdrischen Form aus. Die Umänderung des löslichen amorphen Schwefels in octaëdrischen entspricht einer Absorptionswärme von $-2,6$ Cal. ist also ebenso gross mit umgekehrten Vorzeichen, wie die bei der Umbildung des unlöslichen Schwefels in amorphen löslichen, entwickelte Wärme. Daraus folgt, dass die Umbildung des unlöslichen Schwefels zum octaëdrischen Schwefel bis $18^{\circ},5$ einer Wärmeerscheinung gleich Null entspricht.

Es geht ferner daraus hervor, dass die Umbildung des octaëdrischen Schwefels in unlöslichen Schwefel unter Mitwirkung des Sonnenlichtes von einer Wärmeentwicklung begleitet ist; das Licht spielt also einfach die Rolle eines Erregungsmittels, bewirkt aber nicht eigentlich die Umbildungsarbeit.

Sitzung vom 2. Mai.

Hr. Lecoq de Boisbaudran setzt seine Untersuchungen über die Licht-Spectren fort. Er vergleicht dies Mal die Spectren des Chlor-, Brom- und Jodbariums. Die beiden ersten weisen die vollständigste Analogie auf und zeigen jedes sechs Linien, die sich in drei Gruppen theilen, welche für jedes Spectrum denselben Punkt der Spektralskala als Mittelpunkt haben.

Die Linien des Jodürs sind schwerer zu erhalten und von denen des Bariums zu trennen; sie scheinen auch denen des Chlorürs und Bromürs zu entsprechen.

Hr. Morren theilt einige Beobachtungen über die Brennbarkeit des Diamants mit. Die Diamanten, im gewöhnlichen Leuchtgase erhitzt, bedecken sich mit einem anhaftenden schwarzen Niederschlage, ähnlich der Gasretortenkohle. Beim Abreiben ging nur ein Theil davon ab. Die Diamanten hatten ihr Gewicht vermehrt. Man konnte ihnen ihr Gewicht und ihren Glanz wiedergeben, wenn man sie vorsichtig in der Luft auf einem Platinblech bis zur Rothgluth erhitzte. Wendet man reines Wasserstoffgas statt des Leuchtgases an, so kann man die Temperatur bis zur Weissgluth und fast zum Schmelzen des Platins bringen, ohne dass der Glanz des Diamanten sich im Geringsten ändert.

In Kohlensäure wird der Diamant durch den von der Zersetzung des Gases herkommenden Sauerstoff angegriffen.

Der Diamant brennt leicht in der Luft auf einem Platinblech, wenn man dasselbe mit der Löthrohrflamme bis zum Rothglühen erhitzt. Der Rückstand der unvollständigen Verbrennung ist immer weiss

und glasig. Er schwärzt sich nicht und bläht sich nicht auf. Es ist wahrscheinlich, dass die widersprechenden, von anderen Gelehrten gemachten Angaben daher rühren, dass diese Kohlenunterlagen angewandt haben, welche bei der Calcination Kohlenwasserstoff entwickelten.

Hr. Debray macht eine Mittheilung über die Löslichkeit in den Quecksilberoxydsalzen des Chlor-, Brom- und Jodsilbers und des Quecksilberchlorürs, welche mit ihren charakteristisch krystallinischen Formen durch Abkühlung der Lösungen erhalten werden können. Das Silbernitrat löst gleichfalls eine kleine Quantität Chlorsilber, ohne dass sich eine Verbindung bildet. Quecksilberchlorür ist auch löslich in dem salpetersauren Quecksilberoxydul, doch weniger als in dem Oxydsalz.

Hr. Weil zeigt ein neues Verfahren, Kupfer volumetrisch zu bestimmen, an, das darauf sich gründet, dass bei Gegenwart von freier Salzsäure und beim Kochen die geringste Spur von Kupferchlorid, die man der Lösung zufügt, eine gelbgrüne, sehr deutliche Färbung hervorruft. Zinnchlorür verwandelt bei dieser Temperatur die Kupferoxydsalze momentan in farblose Oxydulsalze. Der Ueberschuss von Zinnchlorid kann leicht erkannt werden mit Hilfe einer Lösung von Quecksilberchlorid, die sogleich einen weissen Niederschlag von Calomet hervorruft. Im Falle die zu titirende Substanz Eisen einschliesst, zeigt die Menge der angewandten Zinnlösung die Summe des Eisens und Kupfers an. Man muss dann das Eisen in Schwefelsäurelösung mit übermangansaurem Kali titiren.

Hr. Béchamp theilt Beobachtungen über die Gährung verschiedener zweibasischer Säuren mit. Bernsteinsäure bei Gegenwart von Mikrozyma (?) - Kreide und etwas Fleisch liefert Kohlensäure ohne eine Spur Wasserstoff und Propionsäure ohne eine andere Säure. Unter denselben Umständen gab Aepfelsäure Alcohol, Essigsäure, Buttersäure und Propionsäure mit Entwicklung von Wasserstoff. Oxalsaurer Kalk liefert Ameisensäure. Pyroweinsäure giebt nur Kohlensäure und Methylhydrür.

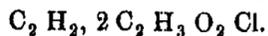
Hr. Béchamp macht auch Angaben über die Pyroweinsäure. Dieser Körper wird reichlich (20 pCt. der angewandten Weinsäure) erhalten, wenn man Weinsäure in einer Schale erhitzt, bis saure Dämpfe auftreten und sie dann noch geschmolzen mit einem gleichen Gewicht pulverisirten warmen Bimsteins mengt. Dieses Gemenge wird pulverisirt und auf dem Sandbade in einer Retorte erhitzt. Das destillirte Produkt wird mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt, zur Entfernung brenzlichen Oels filtrirt, dann auf dem Wasserbade abgedampft und zwei bis drei Mal aus 90procentigem Alcohol krystallisirt.

Chemische Gesellschaft. Sitzung vom 6. Mai.

Hr. Schützenberger kommt auf die Verbindungen von Kohlenoxyd und Platinchlorid zurück, die er früher beschrieben hat. Er hat Platinschwamm auf 250° im Oelbade erhitzt, darüber Chlor streichen lassen und wenn dieses nicht mehr absorbiert wurde, ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure zugeführt, wie man dasselbe durch Zersetzung der Oxalsäure mit Schwefelsäure erhält. Er hat so ein Sublimat von Krystallen erhalten, deren Formel $C_3O_4PtCl_2$ war und die bei 135° schmolzen. Wenn man reines Kohlenoxyd anwendet, bildet sich kein Sublimat und das im Rohr zurückbleibende Produkt hat die Formel $COPtCl_2$ und schmilzt erst bei 185° . In diese zweite Verbindung geht das bei 135° schmelzende Produkt über, wenn man es auf 250° erhitzt. Im Laufe seiner Untersuchungen hat der Verfasser eine krystallisierte Verbindung von Alkohol und Platinchlorid $PtCl_4 \cdot 2C_2H_6O$ beobachtet, die sich beim Abdampfen im Vacuum ausscheidet.

Die HH. Schützenberger und Fontaine haben die Zersetzung von gebromtem Aethylenbromid durch alkoholisches Kali studirt. Wenn man das Bromid in heisse Kalilösung giesst, so erhält man ein Gemenge von zweifach gebromtem Aethylen, bromirtem Acetylen und Acetylen. Wenn man die kalte Kalilösung in das Bromid giesst, so bildet sich nur zweifach gebromtes Aethylen. Wird Kali unter Erhitzen zugefügt, so erhält man nur bromirtes Acetylen, und endlich beim Arbeiten in geschlossenen Gefässen, mit Ueberschuss von Kali bildet sich nur Acetylen.

Die HH. Schützenberger und Prudent haben Acetylen in essigsaures Chlor geleitet, das Gemenge mit Wasser gefällt und eine ölige Flüssigkeit erhalten, die im Vacuum bei 140° siedet und sogar unter gewöhnlichem Druck destillirbar ist. Dieselbe enthält



Die Darstellung gelingt nicht immer und die Verfasser haben die Bedingung der Bildung noch nicht recht feststellen können.

Die HH. de Clermont und Fontaine haben versucht, Phosgan auf Octylhydrür einwirken zu lassen, aber bis zu 180° keine Reaction beobachten können.

Die HH. Girard und Poulain machen Mittheilungen über die Legirung von Eisen mit Natrium und Kalium, die man erhält, wenn die Dämpfe der letzteren Elemente in geschmolzenes Gusseisen geleitet werden. Sie sehen in diesem Process ein Mittel, reines Eisen zu erhalten.

Die HH. Friedel und Silva haben versucht, Propylenbromid durch die Einwirkung von Quecksilberchlorid beim Kochen in Chlorid zu verwandeln und dabei ein Propylenchlorbromid erhalten, das nach anhaltendem Kochen über Quecksilberchlorid beinahe rein ist. Dasselbe siedet bei $119-120^{\circ}$, und ist nicht etwa ein Gemenge von

Propylenbromid und Chlorid; denn alkoholisches Kali verwandelt es in C_3H_5Cl , das bei $25-30^\circ$ siedet und ein bei 170° siedendes gechlortes Bromid giebt. Es bildet sich kein gebromtes Propylen; auch lässt sich ein Gemenge von Propylenchlorid und Bromid leicht durch Destillation trennen. Das erhaltene Chlorbromid ist isomer mit dem von Reboul beschriebenen; welches sehr wahrscheinlich dem Jodchlorpropylen von Hrn. Oppenheim entspricht. Auf Aethylenbromid wirkt Quecksilberchlorid erst bei höherer Temperatur und dann, wie es scheint, vollständig. Es ist möglich, dass der Unterschied von der Verschiedenheit der Stellung der beiden Bromatome im Propylenbromid herrührt. Die Autoren beschäftigten sich weiter mit dieser Frage.

Hr. Maumené sagt, dass man eine Zuckerlösung mit einem dem Zucker gleichen Gewicht von Silbernitrat erhitzen, ja sogar das Gemenge bei 140° trocknen könne, ohne dass Reduction von Silber stattfände. Nach dieser Behandlung ist der Zucker optisch inactiv. Er fügt hinzu, dass inactiver Zucker in beträchtlicher Menge in den Melassen enthalten sei. Derselbe reagirt nicht auf die Fehling'sche Lösung.

144. R. Gerstl, aus London am 14. Mai.

In der jüngsten Sitzung der Chemischen Gesellschaft wurden die folgenden Arbeiten mitgetheilt:

J. Brown, „Ueber Dampfdichtebestimmungen“. Der Aufsatz ist eine historische und kritische Uebersicht der verschiedenen Methoden, die für obige Bestimmungen in Anwendung sind.

A. H. Church, „Ueber Restormelit“. Der Verfasser giebt diesen Namen einem in den Restormel-Eisenminen in Cornwall vorkommenden Mineral, welches äusserlich bedeutende Aehnlichkeit mit dem chinesischen Agalmatolit besitzt, durch seine chemischen Charaktere aber von demselben sich unterscheidet. Es hat das spec. Gewicht von 2,58, die Härte 2, und das Mittel von 6 Analysen ergab als dessen Zusammensetzung in 100:

H_2O — 11,68	Al_2O_3 — 35,10
SiO_2 — 45,22	MgO — 0,85
Fe_2O_3 — 1,11	K_2O — 2,30
	Na_2O — 4,12

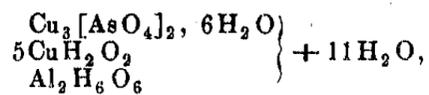
Diese Zahlen führen zur Formel des Kaolins, $Al_2O_3, 2SiO_2 + 2aq$, wenn man sich eine theilweise Ersetzung des Wasserstoffs durch Kalium oder Natrium denkt, und ebenso des Aluminiums durch Eisen. Die zur Analyse verwendeten Stücke waren von verschiedenen Specimen genommen. Restormelit ist gleichförmig in Textur und Farbe, ein blass-grünliches Grau; Strich ist weiss, Glanz ist fettig.

Erhitzt im Pröberöhrchen, so verliert er leicht neutrales Wasser und wird grau. Mit Schwefelsäure bildet er kein Gelatin. Wie aus der Analyse ersichtlich zeigt Restormelit viel deutlichere Spuren seines feldspathischen Ursprunges als andere derartige Umwandlungsprodukte, und Hr. Church sieht dieses Mineral für ein Kaolin an, das noch nicht zur Reife gekommen ist.

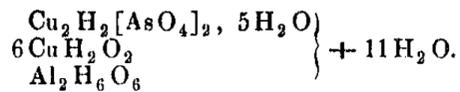
Derselbe Verfasser, „Ueber Chalkophyllit“. Dieses Mineral [Kupferphyllit von Breithaupt, und Kupferglimmer von Karst.] findet sich in ausnehmend schönen, wohl ausgebildeten Krystallen in drei oder vier Lokalitäten in Cornwall. Die bisherigen Analysen von Chalkophyllit sind so wenig übereinstimmend, dass Hr. Church sich veranlasst sah, dasselbe einer neuern Untersuchung zu unterziehen. Chevenix fand in diesem Mineral 58 $\frac{1}{2}$ Kupferoxyd und 21 $\frac{1}{2}$ Wasser; Hermann 44,45 $\frac{1}{2}$ Kupferoxyd und 31,19 $\frac{1}{2}$ Wasser, und Damour erhielt 52,61 $\frac{1}{2}$ und 23,26 $\frac{1}{2}$ bezüglich. Hieraus ist leicht ersichtlich, wie schwierig die Aufstellung einer Formel ist für eine scheinbar so veränderliche Substanz. Die allgemein adoptirte Formel ist 8CuO , $\text{As}_2\text{O}_5 + 12\text{aq}$, welche mit den Zahlen, die Chevenix erhielt, correspondirt, allein der Gehalt an Wasser ist hier geringer, als bei den andern Untersuchern. Hr. Church fand in vollkommen reinen und durchsichtigen Krystallen von Kupferglimmer mehr als 31 $\frac{1}{2}$ Wasser und eine solche Menge von Thonerde, das dieselbe nicht wohl vernachlässigt werden konnte bei der Construction einer Formel. In der That, aus den analytischen Daten ergiebt sich eine grössere Verwandtschaft des Chalkophyllits zum Lirokonit [Lirokon Malachit von Mohs] als gewöhnlich vermuthet wird. Es dürfte ferner noch bemerkenswerth sein, dass beide Mineralien oft zusammen vorkommen, und dass die Sauerstoffverhältnisse ihrer Constituenten, wengleich nicht identisch, so doch analog sind. Die folgenden Zahlen sind das Mittel von drei Analysen.

H_2O [abgegeben bei 100°]	-- 14,06
CuO	-- 46,14
Al_2O_3	-- 5,97
Fe_2O_3	-- 0,60
As_2O_5	-- 15,54
H_2O [Differenz]	-- 31,75

Zwei Formeln können gleich gut auf diese Daten gegründet werden, nämlich 8CuO , Al_2O_3 , $\text{As}_2\text{O}_5 + 24\text{H}_2\text{O}$, und 8CuO , Al_2O_3 , $\text{As}_2\text{O}_5 + 25\text{H}_2\text{O}$; die procentische Zusammensetzung abgeleitet aus der erstern Formel, und jene aus der letztern stimmen mit gleicher Genauigkeit mit den experimentellen Zahlen überein. Bezüglich der Weise, wie sich die Elemente im Chalkophyllit arrangiren, glaubt Hr. Church, dass die folgenden zwei Ausdrücke am besten mit den bekannten experimentellen Resultaten übereinstimmen,



oder



Das Verhältniss des Sauerstoffs der Basen, der Säuren und des Wassers im Chalkophyllit ist zu dem des Lirokonits das folgende:

Chalkophyllit 12 : 5 : 24
Lirokonit 6 : 5 : 12

Das spec. Gewicht des analysirten Specimens war 2,44. Das Trocknen des Minerals kann, selbst unter der Luftpumpe, nicht bewerkstelligt werden, ohne dass es bedeutend verändert wird in seinem Ansehen. Die Krystalle werden undurchsichtig, und ihre schöne grüne Farbe geht in eine bläuliche Nüance über. Diese äusserlichen Aenderungen entsprechen einem Verluste von 13,79% Wasser. Hr. Church beobachtete diese grosse Neigung Wasser abzugeben zuerst an einem Krystalle, den er in Papier eingewickelt etwa eine Stunde lang auf seinem Schreibtische liegen gelassen. Hr. Maskelyne widersprach dieser letztern Beobachtung; er hätte Chalkophyllitkrystalle in der mineralogischen Sammlung des Britischen Museums oft ausserhalb der Glasschränke gehabt, und keinerlei Veränderungen in deren Aussehen wahrgenommen.

Bolas und Groves, „Ueber Tetrabromkohlenstoff.“ Die Verfasser bestätigen die Beobachtung Kolbes, dass Brom auf Schwefelkohlenstoff nicht einwirkt, wenn damit erhitzt auf 150° oder selbst 180°, und dass selbst wenn die gemischten Dämpfe dieser zwei Körper durch rothglühende Röhren geleitet werden, kein Bromid sich bildet. Wird aber dem Brom etwas Jod zugesetzt, so tritt die gewünschte Reaction ein. Erhitzt man 2 Theile Schwefelkohlenstoff mit 14 Brom und 3 Jod in geschlossener Röhre auf 150° ungefähr 48 Stunden, bringt dann den Inhalt der Röhre in einen Kolben und unterwirft denselben, nach Zusatz von überschüssiger kaustischer Soda, der Destillation, so erhält man als Destillat zwei Schichten von Tetrabromkohlenstoff und Wasser. Nach Trennung von Letzterem wird das Bromid in einer geringen Menge kochenden Alkohols gelöst und die Lösung abkühlen gelassen, worauf der Tetrabromkohlenstoff in grossen, glänzenden Tafeln herauskrystallisirt. Es ist hier zu bemerken, dass die kleinste Menge Schwefelkohlenstoffes hinreichend ist den Tetrabromkohlenstoff flüssig zu erhalten; man thut daher wohl das im Destillat gewonnene Bromid für einige Zeit in einer unbedeckten Schale stehen zu lassen, damit etwa vorhandener Schwefelkohlenstoff allmählig verdunste. Das Jodbrom in der obigen Reaction kann durch eine

Mischung von Brom und Dreifachbrom-Antimon ersetzt werden. Tetrabromkohlenstoff kann ferner erhalten werden durch Behandeln von Brompikrin mit Jodbrom, allein diese Bereitungsart ist sehr unvorteilhaft, weil sich das Brompikrin bei höherer Temperatur zersetzt. Bromoform kann ebenfalls verwendet werden zur Darstellung des Vierfachbrom-Kohlenstoffes. Die Substitution des einen noch verbliebenen Wasserstoffes im Bromoform wird am besten mittelst Jodbroms bewerkstelligt. Man erhitzt 2 Theile Bromoform mit 3 Brom und 1 Jod in einer geschlossenen Röhre etwa 24 Stunden auf ungefähr 150°. Die Röhre muss von Zeit zu Zeit geöffnet werden, damit die in dem Prozesse gebildete Bromwasserstoffsäure entweichen kann. Wenn alle Gasentwicklung aufgehört hat, wird der Inhalt der Röhre mit Kalilösung neutralisirt, der Destillation unterworfen u. s. w. Das Mittel von sechs Analysen war: C = 3,62, Br = 96,28. Die Theorie verlangt: C = 12 — 3,61

$$\text{Br}_4 = 320 - 96,39.$$

Der Kohlenstoff wurde als Kohlensäure bestimmt, das Brom als Bromsilber. Tetrabromkohlenstoff krystallisirt, wie bereits erwähnt, in weissen, schimmernden Tafeln, schmilzt bei 91°, hat einen dem Tetrachlorkohlenstoff ähnlichen Geruch und Geschmack; ist leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Bromoform, Benzol und Petroleum. Er löst sich ferner sehr leicht in heissem Alkohol, aus dem er beim Abkühlen herauskrystallisirt. Wird die alkoholische Lösung für einige Zeit erhitzt, so zersetzt sich dieselbe, und unter den Zersetzungsprodukten finden sich Aldehyd und Bromwasserstoffsäure. Die Verfasser wollten diese Eigenschaft zur Bestimmung des Broms im Tetrabromid benutzen, allein die erwähnte Zersetzung ist keine vollständige. Vierfachbrom-Kohlenstoff wird durch alkoholische Kalilösung zersetzt; eine wässrige Kalilösung wirkt auf denselben nicht ein bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber bei 150°. Von Schwefelsäure wird derselbe in der Kälte nicht angegriffen. Werden die Dämpfe des Tetrabromkohlenstoffes durch eine rothglühende Röhre geleitet, so wird ein grosser Theil derselben in die elementaren Bestandtheile zerlegt, Kohle wird in der Röhre abgelagert, Brom destillirt über; gleichzeitig wird aber auch eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz als Sublimat erhalten, welche in allen ihren Eigenschaften mit dem von Reboul beschriebenen Dreifachbrom-Kohlenstoff, C_2Br_6 , übereinstimmt. Natriumamalgam reduzirt das neue Bromid zuerst zu Bromoform und dieses sodann zu Dibrommethylen. Die Verfasser beabsichtigen demnächst die Einwirkung der Ammoniake auf Tetrabromkohlenstoff zu studiren.

Nächste Sitzung: Montag, den 23. Mai.

Berichtigungen:

- In No. 4 Seite 191, Zeile 8 lies: 1, 2, 3 oder 4 statt 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$.
In No. 7 Seite 855, Zeile 5 und 6 lies: 286 und 240° statt 240 und 245.
Zeile 7: hinter „sehr“ lies nahe.
Zeile 7 von unten lies: 14,17 statt 14,7.
Seite 357, Zeile 17 lies: 1,2684 statt 2684.
In No. 8 Seite 408, Zeile 22 von oben lies: gehe statt stehe.
Seite 410, Zeile 24 von oben lies: Vorrücken statt Verändern.
Zeile 4 von unten lies: beschränke statt beschränkt.
Seite 411, Zeile 1 von oben lies: pro statt zu.
Zeile 15 von oben lies: nur statt und.
Seite 412, Zeile 9 von oben ist „also“ zu streichen.
Zeile 17 von oben lies: Gramm statt Grad.

Sitzung vom 23. Mai.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Nach erfolgter Genehmigung des Protokolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder

die Herren:

A. Behr, Dr. phil., }
B. Genz, Dr. phil., } Berlin.

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

Bernhardi, Dr. phil., Chemiker, Kalk bei Cöln a. Rh.
A. Dupré, Dr. phil., Kalk bei Cöln a. Rh.
F. v. Gorup-Besanez, Professor, Erlangen.
Ferd. Grimm, Stud. chem., Erlangen,
A. Halenke, Stud. chem., Erlangen.
G. Hinrichs, Professor, Jowa City.
F. Kuhlmann Sohn, Fabrikdirektor, Lille.
K. M. Kurtz, Assistent am Univ.-Laborator., Erlangen.
Rosshirt, Dr. phil., Erlangen.
Ph. Schreiner, Stud. chem., Erlangen.
C. Würzler, Dr. phil., Bernburg.

Mittheilungen.

145. E. Ador: Ueber das Phtalyl.

(Vorgetragen von Hrn. A. Baeyer.)

Man verdankt bekanntlich Wislicenus die schöne Methode, das Jod aus organischen Verbindungen durch fein zertheiltes Silber fortzunehmen. Ich habe nun beim Studium des Radicales der Phtalsäure, das ich auf Veranlassung des Hrn. Baeyer unternommen habe, gefunden, dass das fein zertheilte Silber bei der Einwirkung auf das Chlorid der Phtalsäure das Chlor mit der grössten Leichtigkeit fortnimmt, so dass es zur Darstellung des Radicales der Säure nicht nothwendig ist, nach Wislicenus' Methode aus dem Chlorid erst das Jodid zu bereiten.

Trägt man fein zertheiltes Silber allmählig in das Chlorid der Phtalsäure ein, so findet eine lebhafte Reaction unter Wärmeentwicklung statt. Lässt diese nach, so erhitzt man die Masse noch mehrere

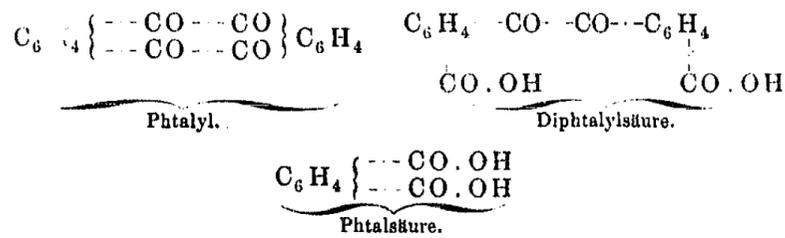
Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. III.

Stunden auf 150° und kocht sie dann mit Wasser aus, um das in beträchtlicher Menge, bis zu 30 pCt., zurückgebildete Phtalsäureanhydrid zu entfernen. In der zurückbleibenden Masse ist das Radical der Phtalsäure, Triphthalylsäure und ein dritter Körper enthalten, der beim Erhitzen verkohlt und durch Kalilauge unter Schwärzung zersetzt wird. Zur Gewinnung des Phtalyls bringt man die getrocknete Masse in ein Verbrennungsrohr und leitet unter ziemlich starker Erwärmung einen langsamen Strom Kohlensäure darüber. Es sublimirt und destillirt dabei eine orangerothe Masse in grosser Menge, die eine gewisse Aehnlichkeit mit Anthracen besitzt. Kali zieht daraus die Triphthalylsäure aus, welche durch Säuren als weisses krystallinisches in Wasser fast unlösliches Pulver gefällt wird. Die Säure schmilzt über 300° und oxydirt sich leicht; sie hat die Zusammensetzung $C_{24}H_{14}O_8$. Die mit Kali ausgezogene Masse wird nun in heissem, mit ein wenig Alkohol versetztem Phenol gelöst und krystallisirt beim Erkalten in schönen gelblichweissen Nadeln heraus. Da beim Umkrystallisiren die Färbung immer mehr verschwindet, so ist die Substanz im reinen Zustande wahrscheinlich farblos. Die Analyse ergab für den Körper die Zusammensetzung des Radicals der Phtalsäure $C_8H_4O_2$. Das Phtalyl ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen sehr schwer löslich und löst sich nur leicht in heissem Phenol. Es sublimirt bei hoher Temperatur in Blättchen, ist aber sehr wenig flüchtig und färbt sich dabei gelb. Von Brom und Schwefelsäure wird es angegriffen, Natrium scheint die in Phenol gelöste Substanz zu reduciren. Salpetersäure oxydirt das Phtalyl leicht beim Kochen und giebt Phtalsäure und eine neue Säure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_6$, die Diphtalylsäure. Diese Substanz ist ein weisses, in Wasser kaum lösliches Pulver, sie schmilzt bei 259° und zersetzt sich dabei unter Bildung von Phtalsäureanhydrid. Das Silbersalz krystallisirt in schönen Nadeln.

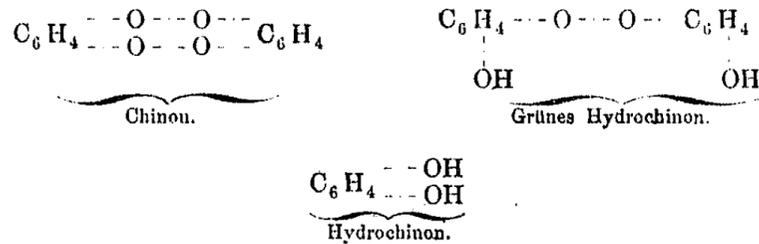
Die Bildung der Radicale bei einbasischen Säuren kann immer nur in einer bestimmten Weise stattfinden. Bei zweibasischen dagegen ist eine unbegrenzte Anzahl von Formen möglich, da sich beliebig viele Moleküle durch je ein Paar von CO mit einander verketten lassen. Der einfachste Weg, um in diesem Falle zu entscheiden, welche Anzahl von Molekülen der Säure zur Bildung des Radicales beigetragen haben, wäre die Bestimmung der Dampfdichte. Bei dem Phtalyl kann man indess voraussichtlich hierdurch nicht zum Ziele gelangen, weil dieser Körper erst bei einer sehr hohen Temperatur destillirt, sich dabei etwas zersetzt und überhaupt sehr wenig flüchtig ist. Es bleibt demnach nur das Studium der Spaltungsproducte übrig und man wird sehen, dass dies in der That ein vorzügliches Mittel ist, um die Natur des Phtalyls zu bestimmen.

Das Phtalyl giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Diphtalyl-

säure, die sich von zwei Molekülen Phtalsäure ableitet, und bei weiter fortgesetzter Zerstörung endlich Phtalsäure. Es muss sich also wenigstens von zwei Molekülen Phtalsäure ableiten. Ob die Triphthalylsäure, welche sich im rohen Phtalyl findet, sich auch von diesem Körper ableitet, oder ob sie ein selbstständiges Product ist, muss noch dahin gestellt bleiben. Im ersteren Falle müsste das Phtalyl von drei Molekülen abgeleitet werden. Bleiben wir bei der Annahme, dass das Phtalyl von zwei Molekülen abstammt, so ergeben sich folgende Beziehungen zu der Diphtalylsäure:



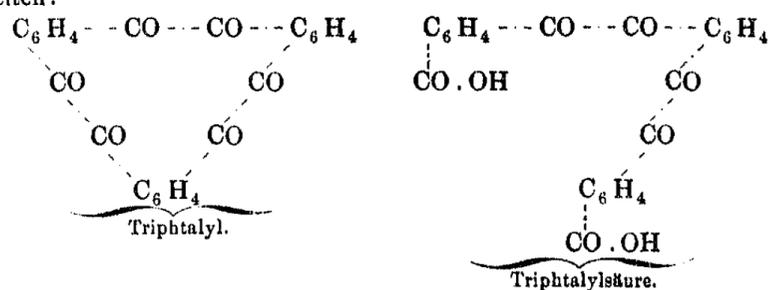
Zuerst wird durch die Oxydation ein Paar CO auseinandergesprengt, indem sich an jedes CO ein OH anlagert, und dann wird bei der so gebildeten Diphtalylsäure derselbe Process noch einmal wiederholt, so dass sie endlich in zwei Moleküle Phtalsäure zerfällt. Dieser Oxydationsprocess bietet die grösste Aehnlichkeit mit der Reduction des Chinons dar, wenn man diesen Körper in derselben Weise wie das Phtalyl von 2 Molekülen Benzol ableitet:



Es wird hierdurch in hohem Grade wahrscheinlich, dass das Chinon ebensowenig $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}_2 >$ ist wie das Phtalyl $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{---CO} \\ \text{---CO} \end{array} >$, sondern dass sich beide Körper von 2 Molekülen in der angegebenen Weise ableiten. Daraus würde folgen, dass wenigstens nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse kein Benzolderivat existirt, in dem zwei mehrwerthige, im Benzol an benachbarten Kohlenstoffatomen sitzende Atome ausserdem noch untereinander verbunden sind, eine Folgerung, welche für die räumliche Vorstellung von diesen Körpern von grossem Werthe sein kann.

Sollte es sich herausstellen, dass die Triphthalylsäure ein Spaltungs-

product des Phtalyls ist, so müsste sich dieses von drei Molecülen ableiten:



146. A. Baeyer und A. Emmerling: Reduction des Isatins zu Indigblau.

(Vorgetragen von Hrn. A. Baeyer.)

Eins der wichtigsten Probleme in der Chemie des Indigos ist unstrittig die Herstellung desselben aus dem Isatin. So lange man das Isatin nur bis zum Isathyd reduciren konnte, lag die Vermuthung nahe, dass man durch eine weitergehende Reduction diese Aufgabe würde lösen können. Als aber durch die Arbeiten von Knop und dem Einen von uns eine ganze Reihe weiterer Reductionsproducte bekannt geworden und es gelungen war, sogar den ganzen Sauerstoffgehalt zu entfernen, ohne dass auf diesem langen Wege eine Reaction beobachtet worden, die zum Indigblau geführt hätte, da wurde die Hoffnung auf die künstliche Darstellung des Farbstoffes in immer weitere Fernen gerückt. Betrachtet man nun die Natur der Reagentien, welche man bisher zur Reduction des Isatins angewendet hat, so ergibt sich, dass alle wasserstoffzuführende sind, und dass man keinen Körper dazu benutzt hat, der im Stande ist Sauerstoff zu entziehen, ohne die Möglichkeit einer Wasserstoffaufnahme darzubieten.

Ein solches Mittel konnte daher noch Aussicht auf Erfolg bieten und in der That hat das Experiment gezeigt, dass zur Reduction des Isatins zu Indigblau es nöthig ist, den Wasserstoff ganz auszuschliessen, da man bei Gegenwart dieses Elementes in eine andere Reihe hineingeräth, welche nicht mehr zum Indigo führt. Ein Reagens, welches diese Bedingungen erfüllt, ist phosphorhaltiger Dreifachchlorphosphor. Erhitzt man Isatin damit im Wasserbade auf 100°, so erhält man durch Auflösen der Flüssigkeit in Wasser eine Lösung, welche Indigblau an der Luft absetzt. Noch besser gelingt diese Reaction, wenn man Chloracetyl hinzufügt. Das Chloracetyl kann begreiflicher Weise nicht reducirend wirken, und im reinen Zustande angewendet, giebt es auch keine Spur von Indigblau, wenn es frei von Phosphor und Dreifachchlorphosphor ist, aber in Verbindung mit diesen Substanzen wirkt

es günstig auf den Verlauf der Reaction ein. Wir erklären uns diesen Vorgang so, dass das Chloracetyl einerseits als Lösungsmittel des Isatins dient und andererseits vermuthlich eine Essigsäureverbindung des Indigblaus erzeugt, die vielleicht zugleich auch phosphorige Säure enthält und durch Wasser in Indigweiss übergeführt wird, welches endlich durch Oxydation an der Luft Indigblau liefert.

Zur Darstellung des Indigblaus aus Isatin verfährt man am besten so, dass das feingeriebene Isatin mit dem 50fachen Gewichte eines aus gleichen Theilen Dreifachchlorphosphor und Chloracetyl bestehenden Gemisches und mit etwas Phosphor in einem zugeschmolzenen Glasrohr mehrere Stunden auf 75—80° erwärmt wird. Die dunkelgrüne Flüssigkeit wird dann in viel Wasser gegossen, die Lösung filtrirt und in einer offenen Schale 24 Stunden stehen gelassen. Die hellgrüne Flüssigkeit wird allmählig blau und setzt ein dunkelblaues körniges Pulver ab. Dieses wird von der klaren gelben Mutterlauge abfiltrirt und mit Alkohol zur Entfernung eines darin löslichen rothen Farbstoffes gewaschen. Das so erhaltene blaue Pulver ist in kaltem Alkohol nicht, in heissem etwas mit blauer Farbe löslich, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbgrüner Farbe, die beim Erhitzen in Blau übergeht, durch Zusatz von Wasser wird daraus eine rein blaue Lösung erhalten. Die Substanz verflüchtigt sich in purpurnen Dämpfen, die sich zu grossen schwärzlich metallglänzenden Nadeln verdichten; sie giebt auf Papier einen intensiv blauen Strich und zeigt gerieben starken Kupferglanz, kurz es ist Indigblau. Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren etwa 10—20 pCt. des angewendeten Isatins. Sehr kleine Abweichungen davon bewirken übrigens eine grosse Verschiedenheit in der Ausbeute, unter Umständen bildet sich beinahe nur der rothe Farbstoff. Chloracetyl, welches mit Dreifachchlorphosphor dargestellt ist und noch etwas von diesem Körper enthält, giebt ebenfalls etwas Indigblau, ebenso Dreifachchlorphosphor allein, wahrscheinlich weil der letztere immer Spuren von Phosphor enthält.

Der rothe Farbstoff ist dem Indigblau sehr ähnlich, er sublimirt aber leichter in feinen röthlichen Nadeln, die sich zu einer wolligen Masse verdichten und in Schwefelsäure gelöst und mit Wasser verdünnt eine rein rothe Flüssigkeit geben. In Wasser ist er unlöslich, in Alkohol etwas löslich mit einer intensiv rothen Farbe. Wir wollen diesen Farbstoff, der nichts mit dem Indigroth gemein hat, und Seide ähnlich wie Fuchsin färbt, Indigpurpurin nennen, weil er in einem ähnlichen Verhältnisse zu Indigblau steht, wie das Purpurin zum Alizarin. Beachtenswerth ist übrigens noch, dass die durch Auflösen des Productes der Reaction in Wasser erhaltene grüne Flüssigkeit sich ganz so verhält wie nach Schunk's Beschreibung die mit einer Säure versetzte Lösung des Indicans. Schunk beobachtete, dass beim Er-

hitzen dieser Lösung sich zuerst eine blaue Färbung einstellte, die beim weiteren Erwärmen in Roth überging, während sich purpurfarbene Flocken abschieden. Diese Flocken gaben an Alkohol einen rothen Farbstoff, Indirubin genannt, ab, der für sich erhitzt, in purpurnen Dämpfen sich verflüchtigte, und hinterliessen nach dem Auswaschen reines Indigblau. Es scheint demnach, als ob in der Indigopflanze der Farbstoff in einer ähnlichen Verbindung mit einer zuckerartigen Substanz ist, wie in dem künstlichen Product mit Essigsäure oder phosphoriger Säure. Dass das natürliche Indigblau das Indigpurpurin nicht enthält, beruht wahrscheinlich auf den Bedingungen, welche bei der Indiggährung vorhanden sind.

Das Dioxindol liefert bei der Behandlung mit Chloracetyl, Dreifach-Chlorphosphor und Phosphor, auch etwas und zwar sehr reines Indigblau. Dies erscheint als eine sehr glatte Reaction, wenn man die Formeln beider Körper vergleicht: in der That braucht das Dioxindol nur ein Wasser zu verlieren, um einen Körper von der Zusammensetzung des Indigblaus zu geben. Aber schon Knop hat gefunden, dass das Dioxindol zwar leicht Wasser abgibt und in einen Körper von der Zusammensetzung des Indigblaus übergeht, dass diese Substanz indessen nur isomer damit und identisch mit Laurent's Indin ist. So bildet sich z. B. beim Kochen einer Lösung des Dioxindols in Glycerin Indin in reichlicher Menge, welches übrigens verschieden von dem oben beschriebenen Purpurin ist. Man sieht hieraus also, dass das neue Reagens auch in diesem Falle eine andere Wirkung ausübt, wie die sonst angewendeten Mittel zur Wasserentziehung, und dass es weiterer Versuche bedarf, um diese Verschiedenheit anzuklären.

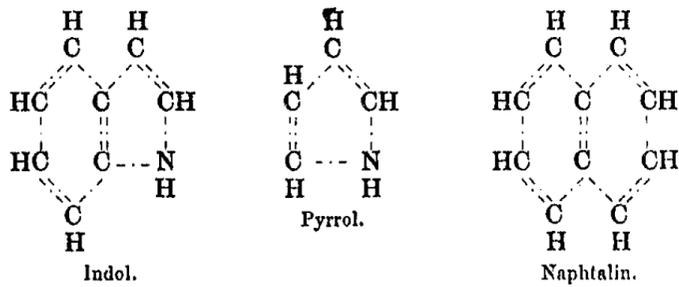
Die Synthese des Indigblaus ist jetzt um ein Bedeutendes erleichtert. Wir haben in einer früheren Mittheilung gezeigt, dass man Indol aus Zimmtsäure darstellen kann. Wir fügen hinzu, dass wir es in derselben Weise, aber leider nur in Spuren aus dem Binitronaphtalin gewonnen haben. Es wäre also nur nöthig, das Indol in Isatin zu verwandeln. Hoffentlich wird es aber gelingen, einen kürzeren Weg aufzufinden und auf eine einfache Weise Isatin oder Indigblau direct darzustellen.

Was die Formel des Isatins betrifft, so spricht die Leichtigkeit, mit der demselben Sauerstoff durch Phosphor entzogen wird, dafür, dass der Sauerstoff in einer lockeren, vielleicht dem Chinon ähnlichen Form darin enthalten ist, wie wir dies schon in diesen Ber. 1869, S. 681 ausgesprochen haben, und dass das Isatin also nicht das innere Amid der Benzolamido-Oxalsäure ist, wie Kekulé (d. Ber. 1869 S. 748) annimmt.

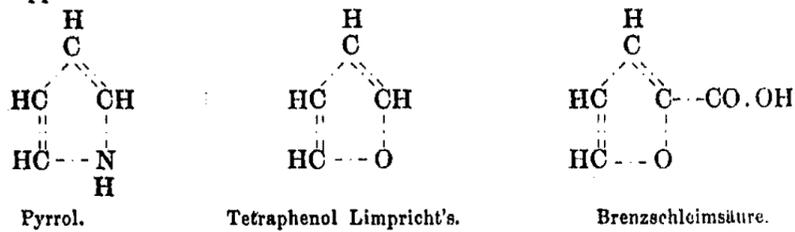
Bei dieser Gelegenheit wollen wir noch eine Bemerkung über die Beziehungen des Indols zum Pyrrol machen. Nach den Versuchen von Victor Meyer ist es unzweifelhaft, dass den sogenannten Meta-

verbindungen, also z. B. der Salicylsäure die Stellung 1,2 zukommt. Construiert man danach die Formel des Indols, welches jedenfalls eine Metaverbindung ist, so bekommt man die weiter unten ausgeführte.

Geht man in dieser Formel in der Seitenkette herum, indem man die beiden Affinitäten, durch welche der Nebenring mit dem Reste des Benzols zusammenhängt, durch zwei Atome Wasserstoff ersetzt, so bekommt man die Formel des Pyrrols C_4H_5N , so dass das Indol danach aus Benzol und Pyrrol zusammengesetzt wäre, gerade wie das Naphtalin aus zwei Benzolringen.



Diese Formel des Pyrrols stimmt sehr wohl mit dem Verhalten desselben gegen Kalium überein, da Lubavin gezeigt hat, dass dieses Metall leicht einen Wasserstoff ersetzt und selbst wieder durch Aethyl vertreten wird. Es lassen sich damit auch die sauerstoffhaltigen Derivate der Brenzschleimsäure leicht in Einklang bringen, wenn man die Gruppe NH durch O ersetzt.



147. S. Cannizzaro: Einwirkung des festen Chlorcyans auf Benzylalkohol.

(Eingegangen am 14. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Von demselben Gesichtspunkte aus als die HH. A. W. Hofmann und O. Olshausen in ihrer Arbeit über die Isomeren der Cyanursäureäther, studire ich bereits seit längerer Zeit die Einwirkung des festen Chlorcyans Cy_3Cl_3 auf Benzylalkohol, in der Hoffnung, so ein Cyanür zu erhalten, das unter dem Einflusse der Basen Benzylalkohol liefere. Die ersten Versuchsergebnisse haben mich etwas von dem ursprünglichen Ziele abgelenkt, so dass noch einige Zeit vergehen

wird, bis ich dasselbe erreicht haben werde; doch theile ich jetzt schon einige der erhaltenen, wenn auch noch sehr unvollständigen Resultate mit.

Die Producte der Einwirkung des festen Chloreycans auf Benzylalkohol sind verschieden, je nach den Bedingungen unter denen man arbeitet. In reinem Zustande habe ich bis jetzt drei verschiedene Substanzen erhalten.

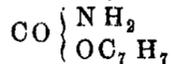
Eine in äusserst geringer Menge auftretende, in feinen Nadeln krystallisirende, vom Schmelzpunkte 153° . Die einzigen $1\frac{1}{2}$ Decigramm, die ich völlig rein erhielt, habe ich verbrannt und so Zahlen erhalten, die dem Benzylcyanurat sehr nahe kommen; doch möchte ich aus einem einzigen Versuche vorläufig keinen Schluss ziehen, bis ich Controlen in den Zersetzungsproducten gesammelt haben werde.

Eine zweite Substanz, die als Begleiter der ersteren auftritt, krystallisirt in schönen grossen harten Prismen und schmilzt gegen 143° . Sie lieferte bei der Analyse

Kohlenstoff . . .	75,23	74,76	75,31
Wasserstoff . . .	6,15	6,09	5,94
Stickstoff			11,19.

Da ich die Umwandlungen dieser Substanz wegen Mangel an Material bisher nicht studiren konnte, wage ich nicht, derselben eine Formel beizulegen, behalte mir jedoch vor, in der Kürze darauf zurückzukommen.

Die dritte Verbindung wurde in grösserer Menge erhalten, sie krystallisirt in Nadeln, löst sich sehr leicht in Alkohol, mässig in Aether, aber nur wenig in heissem Wasser, aus dem sie beim Erkalten in grossen Blättern anschiesst. Sie schmilzt bei 86° . Beim Erhitzen auf circa 220° zerlegt sie sich in Benzylalkohol und Cyanursäure. Mit Barytwasser erhitzt, liefert sie Benzylalkohol, kohlen-sauren Baryt und Ammoniak. Die Resultate der Elementaranalyse, sowie die Mengen des bei der Zersetzung durch Baryt erhaltenen Baryumcarbonats und Ammoniaks, wie auch das Verhalten in der Hitze sprechen dafür, dass diese Substanz das Benzylurethan



darstelle. Um dies zu bestätigen, stelle ich eben Benzylurethan auf anderem Wege dar, und werde nach Entscheidung dieser Frage meine Versuche über die Darstellung von Benzylcyanuraten fortsetzen.

148. v. Gorup-Besanez und F. Grimm: Synthese des Rautenöles.

(Verlesen von Hrn. A. W. Hofmann.)

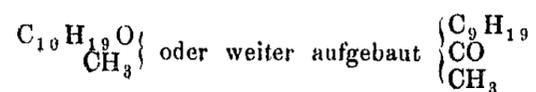
Das flüchtige Oel der Gartenraute ist wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, ohne dass durch dieselben die Frage über seine Constitution zum Abschluss gelangt wäre.

Die HH. Gerhardt und Cahours stellten auf Grund ihrer Versuche für die Zusammensetzung des durch fraktionirte Destillation gereinigten Oeles die empirische Formel $C_{10}H_{20}O$ auf und erklärten es für den Aldehyd der Caprinsäure, indem sie sich einerseits darauf stützten, dass sich dasselbe mit doppeltschwefligsauren Alkalien nach Art der Aldehyde zu krystallinischen Doppelverbindungen vereinigen lässt, und andererseits geltend machten, dass es bei der Oxydation Caprinsäure liefere.

Spätere Versuche der HH. Williams und Hallwachs setzten es jedoch ausser Zweifel, dass die richtige empirische Formel für das sorgfältig gereinigte Product: $C_{11}H_{22}O$ sei. Ueber die rationelle Formel des Rautenöls gingen aber die Ansichten auch dieser beiden Beobachter auseinander, denn während Hr. Williams an der Aldehydnatur des Oeles festhaltend, es im nicht vollkommen gereinigten Zustande als ein Gemenge zweier Aldehyde, des Enodylaldehyds und einer kleinen Menge Laurylaldehyd betrachtete, glaubte Hr. Hallwachs bezweifeln zu müssen, dass das Rautenöl überhaupt zu den Aldehyden zähle und sprach meines Wissens zuerst die Vermuthung aus, es möge ein Keton sein.

Der letzten Ansicht schloss sich Hr. Harbordt an, der mit Recht darauf hinwies, dass die Aldehyde der fetten Säuren durch die Fähigkeit, mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirende Verbindungen zu bilden, nicht ausreichend charakterisirt seien, da diese Eigenschaft den Ketonen ebenfalls zukommt. Auch die Verbindbarkeit mit Ammoniak, die für das Rautenöl von Hrn. Wagner beansprucht wurde, sei kein stringenter Beweis, vielmehr sei es für die Aldehyde besonders bezeichnend, dass sie bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln mit Leichtigkeit in eine Säure von gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen übergehen.

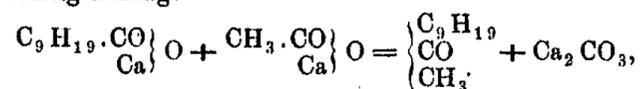
Nun konnten aber weder Hr. Harbordt noch Hr. Streckler eine krystallisirte Verbindung des Ammoniaks mit Rautenöl erhalten, und ersterer wies weiterhin nach, dass das Rautenöl ebensowohl bei der Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, als auch bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$ liefert und eine kohlenstoffreichere Säure bei der Oxydation durchaus nicht erhalten wird. Ausserdem oxydiren sich die Aldehyde bekanntlich sehr leicht, während Hr. Harbordt das Oel mit Salpetersäure fast 8 Tage lang kochen musste, um vollständige Oxydation zu bewirken. Aus seinen Versuchen schliesst Hr. Harbordt, dass das gereinigte Rautenöl ein gemischtes Keton sei und ihm wahrscheinlich die Formel



zukomme, wonach es als Methyl-Caprinol oder als Nonyl-Methylketon zu bezeichnen wäre. Als solches wurde es seither auch in allen neueren Lehrbüchern, zuerst in jenem von Hrn. Strecker, in dessen Laboratorium Hr. Harbordt seine Versuche angestellt hatte, aufgeführt.

Ein vollgültiger Beweis für die Richtigkeit obiger Formel war jedoch durch die bisherigen Versuche nicht erbracht; ein solcher war erst geliefert, wenn es gelang das Rautenöl künstlich und synthetisch mittelst einer jener Methoden darzustellen, welche die HH. Freund, Williams und Friedel zur Synthese gewisser Ketone mit so schönem Erfolg in Anwendung brachten. Die Möglichkeit, diesen Weg zu betreten, war aber von der Beschaffung einer grösseren Menge Caprinsäure abhängig. Ein glücklicher Zufall brachte uns in den Besitz einer reichlichen Menge eines ausgezeichneten Rohmaterials für die Gewinnung der Caprinsäure, eines ungarischen Weinfuselöls, welches das hiesige Laboratorium der Güte des Hrn. Dr. Adolph Schmitt in Pesth verdankt. Einer von uns hat daraus ansehnliche Mengen Caprinsäure erhalten und sie und mehrere ihrer noch nicht näher gekannten Derivate zum Gegenstande eingehender Studien gemacht, deren Resultat er demnächst zu veröffentlichen gedenkt. Einen Theil der erhaltenen Caprinsäure benutzten wir aber zur experimentellen Prüfung der oben angeführten Formel des Rautenöls.

Wenn nämlich das gereinigte Rautenöl wirklich Methylcaprinol ist, oder dieses Keton als Hauptbestandtheil enthält, so konnte erwartet werden, dass man es bei der trockenen Destillation eines Gemenges gleicher Moleküle caprinsauren und essigsauren Kalkes erhalten werde nach Formelgleichung:



worin der Einfachheit des Ausdruckes halber Ca als einatomiges Metall angenommen ist.

Unsere Erwartung wurde nicht getäuscht. Es gelang uns auf diese Weise die Synthese des Rautenöls mit Leichtigkeit, wie sich aus der genauen Vergleichung des so synthetisch dargestellten Methylcaprinols mit dem sorgfältig gereinigten natürlichen Rautenöl in allen Punkten mit Sicherheit ergab.

Wenn man ein Gemenge gleicher Moleküle vollkommen reinen caprinsauren und essigsauren Kalkes aus einer Retorte der Destillation unterwirft, so schmilzt die Mischung bald, bläht sich auf, schwärzt sich dann, und es geht zuerst eine acetonartige, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, später aber ein schon im Retortenhals erstarrendes Oel über. Durch fraktionirte Destillation des Uebergegangenen wurde erhalten:

	berechnet	Methylcaprinol				Mittel aus sämmtl. Best.
		gefunden				
		I	II	III	IV	
C ₁₁ : 132	77,64	78,00	77,49	— 76,80	77,25	77,38
H ₂₂ : 22	12,94	13,06	13,21	— 13,26	12,9 ^a	13,13
O : 16		synthetisch		aus nat. Rautenöl.		
	170					

149. C. Rammelsberg: Beiträge zur Kenntniss von Meteoriten.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Ich habe in der Sitzung vom 28. Februar d. J. versucht, der Gesellschaft in allgemeinen Zügen ein Bild unserer dermaligen Kenntnisse von der mineralogisch-chemischen Natur der Meteoriten zu geben*) Alle bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass ihre Elementarbestandtheile zu den bekannten gehören, dass Eisen (Nickel, Kobalt), Magnesium, Calcium, Aluminium, Silicium und Sauerstoff die herrschenden, die Alkalimetalle, Chrom, Schwefel, Phosphor und einige andere dagegen untergeordnet sind. Es hat sich aber mit voller Sicherheit ergeben, dass diese Elemente ganz in derselben Art gruppirt, zu bestimmten Verbindungen vereinigt sind, wie in den Mineralien der Erde, ja die Krystallform und die Zusammensetzung beweisen, dass diese meteorischen Mineralien vollkommen identisch sind mit gewissen wichtigen Mineralien unserer älteren und jüngeren krystallinischen Gesteine.

Die eigentlichen Meteorsteine sind unseren Gebirgsarten vollkommen analoge Mineralgemenge, oder, bestimmter gesagt, Silikatgemenge; die Natur der Gemengtheile characterisirt die einzelnen Arten oder Gruppen ebensowohl, wie die einzelnen Gebirgsarten. Nur darf man nicht vergessen, dass jede Definition einer solchen Gruppe oder eines irdischen Gesteins deshalb scharfer Grenzen entbehrt, weil sie sich eben auf ein Gemenge bezieht und neben wesentlichen Gemengtheilen auch accessorische auftreten.

Es ist nur eine ganz beschränkte Zahl von Silicaten, welche an der Bildung der Erdmasse wesentlich Theil nehmen, d. h. welche so massenhaft für sich oder in Gemengen vorkommen, dass sie Gebirgsarten oder Gemengtheile von solchen heissen können. Die Gruppe des Feldspaths, der Glimmer, des Augits, der Olivin, allenfalls auch Granat und Turmalin, sind fast allein in den primären terrestrischen Silicatgesteinen vertreten.

In weit engeren Grenzen bewegt sich die petrographische Mannigfaltigkeit der Meteoriten, soweit sie bisher Gegenstand der Untersuchung gewesen sind. Kein Glied der Glimmergruppe, kein Granat,

*) Diese Berichte 1870, S. 168.

kein Turmalin ist in ihnen bemerkt worden. Aus der grossen Reihe der Feldspathe wissen wir mit Sicherheit nur den Anorthit oder Kalkfeldspath, also ein Singulosilicat, in den Eukriten und Howarditen zu nennen. Alle übrigen Silicate sind entweder Olivin oder Augitsubstanz, also Singulo- oder Bisilicat von Mg, Fe, Ca. Dies sind aber zugleich die wichtigsten Repräsentanten der beiden Sättigungsreihen, welche wir in den irdischen Gesteinen antreffen.

Unsere Kenntnisse von den Meteoriten können nur durch genaue Erforschung der das Gemenge bildenden Mineralien erweitert werden und ich will hier einen Beitrag dazu liefern.

Die Natur des Meteoriten von Shalka war bis jetzt unklar. Während Haidinger die ganze Masse, absehend von eingestreutem Chromeisenerz, für ein Silicat erklärte, sprach sich G. Rose für ein Gemenge aus und glaubte Olivin darin annehmen zu dürfen. Eine Analyse von C. Hauer existirte zwar, erregte aber erhebliche Zweifel an ihrer Genauigkeit. In der That habe ich mich überzeugt, dass der Stein von Shalka aus etwa 88 pCt. Broncit und 12 pCt. Olivin besteht, dass jener Fe und Mg in dem Atomverhältniss 1:3, dieser in dem von 2:3 enthält.

So sehen wir den Olivin für sich im Stein von Chassigny, den Broncit für sich in dem von Manegaum, das Gemenge beider aber in Shalka.

Als Mesosiderit sind Meteorite bezeichnet worden, deren Masse ein krystallinisches Silicatgemenge ist, in welchem Meteoreisen in beträchtlicher Quantität zerstreut ist. Dass jenes gleichfalls aus den beiden angeführten Silicaten bestehe, war mehr Vermuthung, da bisher kein Mesosiderit in zuverlässiger Weise chemisch untersucht war. Ich habe dies bei dem Meteoriten von Hainholz gethan und gefunden, dass derselbe aus einem 6 pCt. Nickel enthaltenden Meteoreisen, aus Olivin und Broncit besteht, welche beide auf 1 Atom Eisen 3 Atome Magnesium enthalten.

Shalkit und Mesosiderit bestehen also aus denselben Silicaten; das metallische, nickelhaltige Eisen des letzteren bedingt ihre Verschiedenheit.

150. Alex. Naumann und Emil Vogt: Ueber die Nichtexistenz des Chloreyanwasserstoffs 2Cy Cl. Cy H. *)

(Eingegangen am 16. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Zum Zweck der Prüfung der früher**) für die Dissociation von Gasen theoretisch abgeleiteten und für in 2 Moleküle sich spaltenden

*) Eine ausführliche Darstellung ist an die Redaktion der Annal. Chem. u. Pharm. eingesandt worden.

**) Vergl. Naumann, Annal. Chem. u. Pharm., Suppl. V, 841 bis 867 und Suppl. VI, 208 bis 208.

Körper an vorliegenden Thatsachen nachgewiesenen Regelmässigkeiten, auch für in 3 Moleküle zerfallende Körper wurde die Darstellung des Chlorcyanwasserstoffs*) versucht. Die nähere Untersuchung der dabei erhaltenen Produkte lieferte jedoch den Beweis, dass eine chemische Verbindung nach dem durch die Formel $2\text{CyCl} \cdot \text{CyH}$ ausgedrückten festen Verhältniss nicht besteht.

Zunächst ergaben die durch Einleiten von Chlor in wässrige Blausäure von 0° sich oben ausscheidenden Flüssigkeitsschichten nach dem Waschen mit eiskaltem Wasser, Trocknen und Destilliren über Chlorcalcium Produkte von verschiedenem Chlorgehalt, je nach dem mit mehr oder weniger Wasser gewaschen worden war.

Die sonach wahrscheinliche Nichtexistenz einer Verbindung nach festem Verhältniss wurde zur Gewissheit erhoben durch Dampfdruckbestimmungen eines in seinem Chlorgehalt (45,4 pCt) der Zusammensetzung $2\text{CyCl} \cdot \text{CyH}$ (47,3 pCt. Chlor) am meisten entsprechenden Produkts, auch für so niedrige Temperaturen, bei denen der angebliche Chlorcyanwasserstoff unter gewöhnlichem Druck in flüssiger Form entsteht und besteht.

Unter Anwendung des Hofmann'schen Apparats wurden folgende Dampfdrücke gefunden: bei 0° — 1,65; 12° — 1,66; 16° — 1,64; 100° — 1,67; eine Mischung von Chlorcyan und Cyanwasserstoff von 45,4 pCt. Chlor verlangt 1,67; für eine Mischung von 2CyCl und 1CyH berechnet sich 1,73 und für die Verbindung $2\text{CyCl} \cdot \text{CyH}$ 1,518. Ausserdem ergaben sich für das flüssige Chlorcyan auch für Temperaturen bis zu 0° herab der Formel CyCl entsprechende Dampfdrücke.

Hiernach darf nicht mehr bezweifelt werden, dass Chlorcyanwasserstoff als eine chemische Verbindung von der Zusammensetzung $2\text{CyCl} \cdot \text{CyH}$ nicht existirt, sondern nur eine Mischung von Chlorcyan und Cyanwasserstoff ist.

Der verhältnissmässig raschen, die Formel $2\text{CyCl} \cdot \text{CyH}$ anscheinend stützenden Umwandlung des sogenannten Chlorcyanwasserstoffs zu festem Chlorcyan (Cy_3Cl_3) in einer Chloratmosphäre gegenüber hatte auch flüssiges Chlorcyan bei der Berührung mit trockenem Chlor sich über Nacht in einen weissen Körper verwandelt.

Gelegentlich der versuchten Darstellungen des sogenannten Chlorcyanwasserstoffs wurde mehrfach die Beobachtung gemacht, dass festes Chlorcyan bei niedriger Temperatur in Berührung mit den salzsäurehaltigen wässrigen Flüssigkeiten sich allmählig mit Wasser unter Kohlensäureentwicklung in Salmiak umsetzte.

Giessen, 15. Mai 1870.

*) Vergl. Wurtz, Annal. Chem. u. Pharm. LXXIX, 281 bis 283.

151. Ad. Cläus: Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin.

(Eingegangen am 21. Mai; verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

Ueber diese Reaction hat Hr. Carius in dem 8. Hefte dieser Berichte, Seite 393, den Anfang neuer Untersuchungen angekündigt, und dabei einige vorläufige Mittheilungen gegeben, die mich zu einer kurzen Erwiderung veranlassen. —

Was zunächst das von Hrn. Carius als Dibromchloraceton beschriebene Product ($C_2H_2Cl_2Br_2O$) anbetrifft, so wäre es ganz gewiss ein im höchsten Grade auffallender Hergang, wenn aus Dichlorhydrin durch Einwirkung von Brom ohne Gegenwart von Wasser*) ein Derivat des Acetons entstehen sollte. Und abgesehen davon, dass sich in Hrn. Carius's Angaben auch absolut kein Grund finden lässt, der zum Beweis der Aceton-Natur dieses Körpers dienen könnte, widersprechen der Erklärung des Hergangs, so wie sie Hr. Carius jetzt versucht hat, direct die Erfahrungen, die ich bei öfters wiederholter Ausführung gemacht habe. Denn während nach der von Hrn. Carius, Seite 393 dies. Ber., entwickelten Gleichung für jedes gebildete Molekül der Verbindung ($C_2H_2Cl_2Br_2O$) zwei Moleküle Dichlorhydrin unverändert bleiben mussten, habe ich niemals einigermaßen bedeutende Mengen desselben unter den resultirenden Producten nachweisen können; und in dieser Beziehung stimmen auch alle früheren Versuche von Hrn. Carius und ebenso die von Hrn. Wolff mit den meinigen vollkommen überein. Ich will hiermit durchaus keinen Zweifel an der Richtigkeit der von Hrn. Carius ausgeführten Analysen aussprechen: es ist ja immerhin möglich, dass sich unter bestimmten, modificirten Umständen ein Körper von ähnlicher Zusammensetzung**), wie die des Dichlordibromacetons ist, wenigstens in geringer Menge bilden könnte. — Allein dass das als Hauptproduct der Reaction, so wie sie bisher immer von uns ausgeführt worden ist, entstehende Oel, welches beim Zusammenkommen mit Wasser zu einem krystallinischen Hydrat erstarrt, die ihm neuerdings von Hrn. Carius zugeschriebene Zusammensetzung und die entsprechenden Eigenschaften besäße, das möchte der folgenden Ueberlegung gegenüber doch wohl kaum als glaublich erscheinen können. Für das von Hrn. Wolff analysirte Bromdichlorhydrinhydrat hat nämlich Hr. Carius selbst die Bestimmung der Krystallform ausgeführt und dafür doch gewiss Krystalle angewandt, von deren, wenigstens annähernder Reinheit er sich überzeugt hatte. — Aber Hr. Wolff fand in diesen Krystallen den Koh-

*) Hr. Carius giebt jetzt selbst die früher von ihm und von Hrn. Wolff so lebhaft bestrittene Thatsache als richtig zu, dass bei der Bromirung des Dichlorhydrins mit oder ohne Zusatz von Wasser die gleichen Producte erhalten werden.

**) Für einen solchen Körper würden sich wohl auch noch andere Interpretationen finden lassen. Wenigstens müsste die von Hrn. Carius angegebene Ueberführbarkeit desselben in Dichlorhydrin durch Jodwasserstoff gegen die Auffassung als Derivat des Acetons sprechen! —

lenstoffgehalt = 15,91%, das wäre über 6% mehr, als dem Dichlor-dibromacetonhydrat entspricht, und beiläufig eine Differenz um $\frac{2}{3}$ des Kohlenstoffgehaltes, also ein Fehler, den man doch selbst für einen wenig Geübten nicht wohl annehmen könnte! Und doch sagt Hr. Carius von seinem 4fach substituirten Aceton: „Dieselbe Substanz ist in nicht reinem Zustande von Hrn. Wolff erhalten und als Bromdichlorhydrinhydrat ($C_3H_5Cl_2BrO + OH_2$) beschrieben!“ Ja selbst wenn man auch die Möglichkeit eines solchen analytischen Fehlers (der bedeutenden Differenzen im Bromgehalt nicht weiter zu gedenken) zugeben wollte, so entstände die weitere Frage: was ist es denn nun eigentlich gewesen, was Hr. Wolff als sogenannten Propylphycit erhalten und untersucht hat? Denn Hr. Wolff giebt ausdrücklich (Annal. Chem. u. Pharm. CL, 40) an, zur Darstellung des reinen Propylphycits das krystallisirte Hydrat verwendet zu haben — und nach Hrn. Carius's neuester Untersuchung entsteht bei dessen Zersetzung durch Baryhydrat im Wesentlichen nur Ameisensäure, Glycolsäure, Kohlen-säure und Essigsäure! Und nur bei Anwendung concentrirter Lösung (was aber bei Hrn. Wolff's Untersuchungen nie der Fall war) fand Hr. Carius daneben Oxalsäure und eine amorphe Substanz, die er aber bis jetzt wenigstens noch nicht als den Propylphycit angesprochen hat!.

Nachdem Hr. Carius alle die thatsächlichen Einwendungen, die ich gegen seine früheren Untersuchungen über den sogenannten Propylphycit geltend machen musste, und die er theils selbst, theils durch Hrn. Wolff längere Zeit zu bestreiten suchte, nun selbst als berechtigt erkannt hat, scheint er, seiner letzten Mittheilung in diesen Berichten zu Folge, nur noch die eine Angabe von mir in Zweifel ziehen zu wollen: dass nämlich aus der leicht veränderlichen, im Uebrigen aber wenig characterisirten Masse, in der er den Propylphycit gefunden zu haben glaubte, durch Oxydation Glycerinsäure entsteht: mit anderen Worten, dass die von ihm als Propylphycitsäure beschriebene Substanz nichts anderes als die bekannte Glycerinsäure ist. —

Wenn Hr. Carius in dieser Beziehung am Schlusse seiner Mittheilung (diese Ber. S. 396) sagt: „Ich . . . kann wenigstens das schon jetzt constatiren, dass die bei Zerlegung mit Baryhydrat auftretenden Säuren keine andern als die oben nachgewiesenen sind, . . . Glycerinsäure oder deren Aldehyd, deren Vorhandensein Hr. Claus wiederholt behauptet, habe ich nie nachweisen können“ — so muss ich zur Präcisirung der discutirten Frage dazu bemerken, dass ich die Säuren, die sich bei der Zersetzung des mit Brom behandelten Dichlorhydrins durch Baryhydrat bilden, und auf die ich zuerst aufmerksam

gemacht habe*), niemals näher untersucht habe; Glycerinsäure wenigstens habe ich nie unter diesen Producten nachgewiesen zu haben behauptet, wohl aber habe ich die letztere aus dem Product, welches nach Entfernung der von Hrn. Carius jetzt betonten Säuren resultirte, durch Oxydation (theils mit Salpetersäure, theils in geringerer Menge durch den Sauerstoff der Luft) erhalten. — Vor 2 Jahren (Annal. Chem. u. Pharm. CXLVII, 122) folgte auf meine damaligen Mittheilungen eine Entgegnung Hrn. Carius's mit den Worten: „Eine krystallisirbare Salze bildende Säure ausser der genannten Oxalsäure, habe weder ich, noch Hr. Wolff jemals im rohen Propylphycit, noch leider auch durch Oxydation desselben in irgend einer Art erhalten können etc.“ Den ersten Theil dieses Ausspruchs hat Hr. Carius selbst in seiner letzten Mittheilung durch die „leichte“ und „sichere“ Constatirung der Bildung von Ameisensäure, Essigsäure und Glycolsäure bereits in befriedigendster Weise widerlegt, und in Betreff des letzteren Punktes, nämlich der Bildung von Glycerinsäure, glaube ich, auch ohne meinen früheren Mittheilungen weitere Details hinzuzufügen, die Ueberzeugung aussprechen zu können, dass Hr. Carius bei seinen fortgesetzten Untersuchungen schliesslich ebenfalls zu einem meine Angaben vollkommen bestätigenden Resultate gelangen wird. —

Freiburg i. B., im Mai 1870.

152. Ad. Claus: Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 21. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In der Hoffnung, durch Einwirkung von Chlorschwefel auf organische Amine zu einer Reaction geführt zu werden, die sich vielleicht allgemein anwenden liesse, um Anhaltspunkte für die Constitution der zusammengesetzteren organischen Basen zu gewinnen, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Krall vorläufige Versuche über das Verhalten von Anilin zu Chlorschwefel (S Cl) angestellt. Wenn es mir danach auch zweifelhaft scheint, ob sich meine ursprüngliche Vermuthung bestätigen wird, so haben sich doch bei der genannten Reaction Resultate herausgestellt, die ein grosses Interesse versprechen.

Im reinen Zustand kann man Anilin und Chlorschwefel nicht zusammenbringen, auch unter starkem Abkühlen nicht, ohne dass eine vollkommene Zerstörung des Anilins erfolgt: Im Anfang tritt beim

*) Annal. Chem. u. Pharm. CXLVI, 247. — Vergl. auch Annal. Chem. u. Pharm. CLIII, II6, wo ich ausdrücklich hervorhebe, glycerinsaures Bleioxyd könne das von Hrn. Wolff aufgefundene Bleisalz nicht sein.

langsamen Eintragen des Chlorschwefels auf Zusatz eines jeden Tropfens Zischen und starkes Erwärmen ein, die Masse färbt sich immer dunkler, sie wird zäher und fester, nach einiger Zeit entwickeln sich grosse Mengen von salzsaurem Gas, und endlich, wenn fortgesetzter Zusatz von Chlorschwefel zu wirken aufhört, erhält man nach dem Erkalten eine schwarze zähe Masse, aus der sich mit Wasser geringe Mengen eines schmutzig-violet-braunen Farbstoffs ausziehen lassen, die aber im Wesentlichen aus Schwefel und Kohle besteht.

Um die Einwirkung des Chlorschwefels zu mässigen, haben wir nach mancherlei Versuchen Schwefelkohlenstoff als das passendste Verdünnungsmittel gefunden; und zwar verfährt man, um eine ganz glatte Reaction zu erhalten, so, dass 2 Moleküle Anilin in dem 2 bis 3fachen Gewichte Schwefelkohlenstoff gelöst werden und nun zu dieser, durch kaltes Wasser von aussen gekühlten Flüssigkeit nach und nach 1 Molekül Chlorschwefel, das gleichfalls mit seinem 3 bis 4fachen Volumen Schwefelkohlenstoff gemischt ist, unter fortwährendem Umschütteln hinzugegeben wird. Auch unter diesen Umständen ist die Erwärmung noch eine so bedeutende, dass mit dem beendeten Zusatz der Chlorschwefellösung fast aller Schwefelkohlenstoff abdestillirt ist. — Nach 12stündigem Stehen hat die erhaltene Masse eine wachsartige Beschaffenheit und eine ganz homogene, bernsteingelbe Farbe angenommen. Mit kaltem Wasser lässt sich daraus salzsaures Anilin ausziehen, und zwar ist, wie quantitative Bestimmungen ergeben haben, genau die ganze zur Reaction gebrachte Chlormenge des Chlorschwefels in dieser Form gebunden, so dass also (abgesehen von der Bildung geringer Mengen Rosanilins) gerade die Hälfte (1 Mol.) des Anilins unverändert in Verbindung mit Salzsäure aus der Reaction wieder hervorgeht. — Die mit Wasser extrahirte Masse besteht aus freiem Schwefel (jedoch bei weitem nicht dem Gehalte des angewendeten Chlorschwefels an Menge entsprechend) und 3 (oder 4) neuen, organischen, zum Theil schwefelhaltigen Verbindungen, die sich durch Auflösen in kochendem absoluten Alkohol von dem ersteren und durch Auflösen in kochendem Wasser und Destilliren mit Wasserdämpfen von einander trennen lassen. Hr. Krall ist gegenwärtig im hiesigen Universitäts-Laboratorium mit der eingehenderen Untersuchung dieser Verbindungen beschäftigt, und da er dieselbe zum Gegenstand seiner Doctordissertation gewählt hat, so will ich seinen, in einiger Zeit erfolgenden, ausführlichen Mittheilungen in dieser Notiz nicht weiter vorgreifen.

153. L. Henry: Untersuchungen über die Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren.

(Vierter Theil.)

(Vorläufige Mittheilung. Eingegangen am 23. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

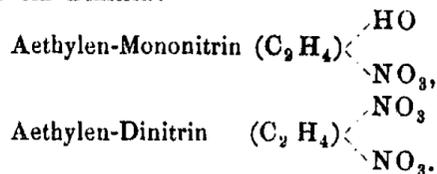
Ueber verschiedene Salpetersäure-Aether.

Der Zweck dieser Mittheilung ist der, die äthererzeugende Wirkung kennen zu lehren, die ganz starke Salpetersäure auf verschiedene zusammengesetzte mehratomige Alkohole, Säuren und Aether ausübt. Man weiss, wie sehr schwierig die Einwirkung der Salpetersäure HNO_3 auf einatomige Alkohole zu mässigen ist; merkwürdig ist es, dass diese Einwirkung viel weniger lebhaft und stürmisch im Allgemeinen auf die zusammengesetzten mehratomigen ist.

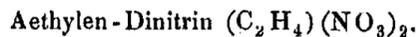
Salpeteräther des Aethylglycols.

Man kennt bis jetzt nur die Einwirkung der Salpetersäure auf die Glycole als Oxydationsmittel; man hat Salpeteräther oder salpetrige Aether von allen Alkoholen dargestellt, nur nicht von den zweiatomigen; es schien mir daher nützlich und interessant, diese Lücke auszufüllen.

Die Glycole müssen in ihrer Eigenschaft als zweiatomige Alkohole zwei Nitroderivate durch Vertretung von einem oder zwei Wasserstoffatomen durch die Nitrogruppe NO_2 bilden können, entweder ein Mononitrin- oder ein Dinitrin:



Das Aethylglycol ist das einzige, das mir zur Verfügung stand und an dem ich die Derivate studiren konnte.



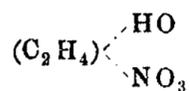
Glycol verbindet sich, indem es in Lösung geht, mit rauchender Salpetersäure unter Freiwerden von lebhafter Wärme, es ist daher nöthig, mit einer Kältemischung von Eis und Salz gut abzukühlen. Hierbei entwickelt sich beim Gas. Beim Zufügen von concentrirter Schwefelsäure scheidet sich das Glycol-Dinitrin in Form von öligen Tropfen aus, welche in flüssiger Schicht oben auf dem Gemisch der beiden Säuren schwimmen.

*) Es unterliegt keinem Zweifel, dass man zugleich das Dinitro-Aethylen durch die directe Verbindung des ersten Oxydes des Aethylen $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{O}$ auf concentrirte Salpetersäure erhalten wird. Ich habe diese Reaction nicht ausgeführt aus Mangel an Material. (Siehe diese Ber. Jahrg. III., S. 348; Verbindung des Epichlorhydrins $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{ClO}$ mit Salpetersäure.)

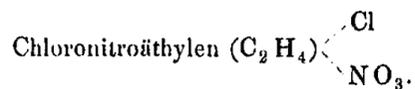
Man erhält den Körper leichter*), wenn man in sehr kleinen Portionen das Glycol in das Gemisch von Schwefelsäure H_2SO_4 und von Salpetersäure HNO_3 , das stark abgekühlt ist, hineingiesst; man schüttelt sodann und alsbald schwimmt das Product in Form eines schwach gelblichen Oels oben auf; darauf giesst man das Ganze in eine grosse Menge kalten Wassers. Das Glycol-Dinitrin schlägt sich sogleich nieder als dick flüssiges, farbloses Oel, das man mit Wasser und kohlensaurem Natron auswäscht und alsdann über Chlorcalcium destillirt.

Das Glycol-Dinitrin ist ein ziemlich dickflüssiges Oel, heller als Wasser, von unangenehm süslichem Geschmack, ohne Geruch etc. Der Körper ist in jeder Hinsicht dem Nitroglycerin analog, sehr leicht brennbar; er brennt lebhaft bei Einwirkung einer schwachen Hitze mit einer sehr leuchtenden Flamme, mit einer Art Explosion. Er verhält sich wie das Nitro-Glycerin bei Einwirkung von unterjodiger Säure, Schwefelwasserstoff-Ammoniak und kaustischem Kali etc.

Nicht direct kann man das Mononitroäthylen

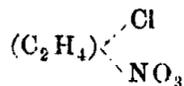


erhalten; ich habe es daher durch Chloronitroäthylen ersetzt.

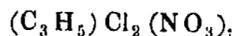


Das Monochlorhydrin des Glycols verhält sich gegen Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure wie das Glycol selbst; aber die Reaction ist viel weniger energisch und das Freiwerden von Wärme weniger auffallend; nichts desto weniger muss man in der Kälte die Reaction vor sich gehen lassen. Ich habe diesen Körper wie die Dinitro-Verbindung dargestellt.

Das Chloronitroäthylen



ist gleichfalls ein öliger Körper, aber wenig dickflüssig, beweglich; heller als Wasser, in dem es unlöslich ist. Seine Eigenschaften sind ganz analog denjenigen des Dichloromononitroglycerins

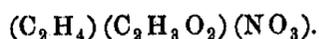


das ich schon früher beschrieben habe. *)

Das Monacetyläthylen verwandelt sich in Aether unter denselben

*) Diese Ber. Jahrg. III. S. 349.

Bedingungen, wie das Chlorhydrin des Glycols, indem es ein analoges Product giebt, das Acetonitroäthylen



Man sieht, dass, wie man es erwarten musste, überhaupt das Glycol und seine Derivate sich gegen Salpetersäure, abgesehen von der Heftigkeit der Einwirkung, fast wie das Glycerin und dessen Derivate verhalten, indem sie vergleichbare Producte geben.*)

II. Salpeteräther der Alkohol-Säuren.

Säuren, wie die Glycolsäure, Milchsäure, Aepfelsäure, Weinstein-säure etc., deren Atomigkeit grösser ist, als die Basicität, die zugleich Säuren und Alkohole sind, müssen mit freien Säuren, wie die Alkohole selbst, wahre Aether geben. Von diesen verschiedenen Aetherderivaten kennt man die gechlorten und gebromten etc., die essigsäuren und benzoensäuren etc., aber die Salpeteräther sind wenig bekannt.

Der einzige Salpeteräther einer Alkoholsäure, der bis jetzt bekannt ist, ist der Dinitroäther der Weinsteinsäure $C_4H_4(NO_2)_2O_6$, auch als Nitroweinsteinsäure des Hrn. Dessaignes bekannt; aber dieser Körper hat bis jetzt wenig die Aufmerksamkeit der Chemiker erregt und findet meistens nicht seine natürliche Stellung und seine wahre Deutung in den chemischen Lehrbüchern.

Ich habe nachgewiesen, dass, ebenso wie die mehratomigen Alkohole die Alkoholsäuren im Allgemeinen sich sehr leicht unter der Einwirkung der stärksten Salpetersäure in Aether verwandeln.

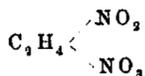
Anstatt die Säuren selbst anzuwenden, habe ich ihre Aethyläther gebraucht; die Reaction verläuft glatter und das Product ist leichter zu reinigen.

*) Die bis jetzt bekannten salpetersauren Derivate oder Nitroderivate des Aethylens sind:

a) $C_2H_4(NO_2)_2$ oder das Nitrit des Aethylens, dargestellt von Hrn. Seménoff durch directe Verbindung von Aethylen mit wasserfreier Untersalpetersäure.

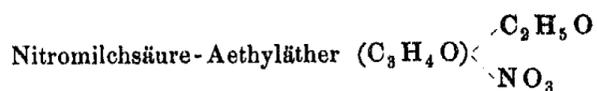
b) $C_2H_4(N_2O_5)$ dargestellt im vorigen Jahre von Hrn. Kekulé (siehe diese Ber. Jahrg. II., S. 329) durch Einwirkung von Aethylen auf Salpetersäure oder auf ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure.

Dieser Körper kann angesehen werden als Nitronitrosoäthylenäther

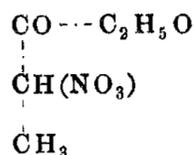


der zugleich correspondirt der Untersalpetersäure und der Salpetersäure. Man kann ihn auch mit dem Chloronitrin, welches wir oben beschrieben haben, vergleichen, in dem Chlor an Stelle von NO_2 gesetzt ist





oder

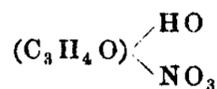


Der Milchsäureäther verhält sich gegen rauchende Salpetersäure und ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wie das Glycol und das einfach gechlorte Glycol; nur ist die Reaction noch weniger lebhaft, als mit dem letzten Körper; es ist auch nicht nöthig, so energisch abzukühlen.

Der erwähnte Aether erwärmt sich schwach in Salpetersäure, ein Zufügen von Schwefelsäure scheidet den entstandenen Nitromilchsäureäther in Form einer obenauf schwimmenden öligen Schicht aus.

Ich habe diesen Aether wie die des Glycols dargestellt, indem ich den Milchsäure-Aether in das Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure hineingoss, das zweckentsprechend durch kaltes Wasser abgekühlt wurde; die Behandlung und die Reinigung ist genau der oben angegebenen gleich. Das Product wurde mit Chlorcalcium behandelt und destillirt.

Diese Reaction verläuft ganz glatt, sie bewerkstelligt sich schnell und leicht; ich betrachte sie als einen wahren, höchst belehrenden Vorlesungsversuch für die Theorie und die Eigenschaften der mehratomigen Säuren. Der Milchsäure-Nitroäther ist eine klare, farblose, bewegliche Flüssigkeit von starkem Geruch, wie die des gewöhnlichen Salpeteräthers, von süßem und zugleich stechendem Geschmack, viel dichter als Wasser. Seine Dichtigkeit ist bei $+13^\circ = 1,1534$; er siedet ohne irgend eine Zersetzung zu erleiden bei 178° unter gewöhnlichem Druck. Die Milchsäure selbst ist auch fähig durch Salpetersäure ätherificirt zu werden; ihre Lösung in dem Gemisch dieser Säure mit Schwefelsäure bewirkt, wenn man sie in eine grosse Menge kalten Wassers giesst, einen Niederschlag eines dicken, sehr dichten, farblosen Oels, welches die Nitromilchsäure



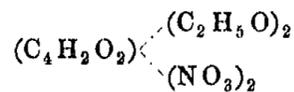
ist.

Nitroapfelsaures und nitroweinsteinsaures Aethyl.

Der Apfelsäure- und Weinsteinsäure-Diäthyläther lösen sich gleich unter schwacher Erwärmung in rauchender Salpetersäure; ihre Lösungen in einem Gemisch von starker Salpetersäure und starker Schwefelsäure

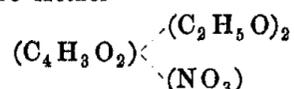
bewirken, wenn sie in eine grosse Menge kalten Wassers gegossen werden, die Niederschläge von gebildetem nitroapfelsauren, resp. nitroweinsteinsauren Aether in der Form dickflüssiger Oele. Diese Körper wurden nach der oben angegebenen Weise gereinigt.

Der nitroweinsteinsaure Aether



frisch bereitet, ist ein öliger, sehr dickflüssiger Körper, welchen man nur auf 46° erwärmt filtriren kann. Seine Dichte ist gleich 1,2778, nach einiger Zeit nimmt er feste Form an, die aus krystallinischen Nadeln gebildet ist. Aus seiner Lösung in absolutem Alkohol oder Aether krystallisirt er bei freiwilliger Verdunstung in Prismen oder in Nadeln, welche sich unregelmässig gruppiren; er schmilzt bei $45-46^\circ$.

Der nitroapfelsaure Aether



ist ein ziemlich dickflüssiges, farbloses Oel von schwachem, nicht süsse, stechendem Geschmack, er erstarrt noch nicht bei 10° unter Null. Seine Dichte ist bei $+16^\circ = 1,2024$.

Diese Aether, der nitroapfelsaure und der nitroweinsteinsaure, sind fest; in der Hitze zersetzen sie sich unter Ausgabe von salpetrigen Dämpfen.

Sie verhalten sich, ebenso wie der nitromilchsäure Aether, gegen kaustische Alkalien, und Schwefelwasserstoff-Ammoniak, gleich den gewöhnlichen Salpeteräthern.

Man weiss, mit welcher Leichtigkeit die Schwefelsäure die Nitroweinsteinsäure im festen Zustande aus ihrer Lösung in Salpetersäure fällt; nicht ebenso verhält sich die Apfelsäure. Dieser Körper löst sich wohl in starker Salpetersäure, aber ein Zusatz von Schwefelsäure bewirkt keinen Niederschlag, auch nicht auf Zusatz von kaltem Wasser in grossem Ueberschuss.

Ich beabsichtige zunächst, die Einwirkung der Cyansäure auf die Aether der Alkohol-Säuren zu prüfen, besonders auf den Milchsäureäther; ich hoffe hierdurch zu interessanten Resultaten für die Theorie der Harnsäure-Verbindungen zu gelangen.

Loewen, 22. Mai 1870.

154. C. W. Blomstrand: Bemerkungen über die Elemente.

(Eingegangen am 24. Mai.)

„In einer factischen Anleitung eine sicherere Stütze findend als in einer selbst gemachten Voraussetzung“ leitete Berzelius aus den

Volumenverhältnissen die Formeln H^2O , Cl^2O , N^2O u. s. w. ab, und fand sich also genöthigt, Grundstoffe anzunehmen, deren Sauerstoffäquivalent regelmässig 2 Atomen entsprachen, während nach dem Principe der Einfachheit überall die Formel RO über die Grösse des Atomgewichtes entscheiden musste. Das Eintheilen der Elemente in diejenigen, die nach einfachen, und die nach Doppelatomen wirken, wurde hiervon die nächste Folge.

Bezeichnen wir nach den beiden, in jeder Hinsicht massgebenden Grundstoffen jene als Elemente der Wasserstoffgruppe, diese als Elemente der Sauerstoffgruppe, so gehörten nach Berzelius zur Gruppe des Wasserstoffs: H, Cl, Br, J, Fl, N, P, As, Sb, Bi, Au.

Wir haben jetzt Anlass genug gefunden, die Doppelatome dieser Grundstoffe aufzulösen und frei wirken zu lassen, aber die wesentlich unterscheidenden Merkmale sind allerdings damit nicht aufgehoben. Die Gruppenvertheilung ist im Wesen der Elementaratome begründet.

Nur hat sich bei genauerem Studium der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Atome, die Zahl der Elemente der Wasserstoffgruppe vermehrt. Wir zählen also jetzt zu derselben:

H, Cl, Br, J, Fl
N, P, As, Sb, Bi
B, Ta, Nb, Vd
Au, Ag, Tl
K, Na, Li, Rb, Cs

also etwa ein Drittel (22) der ganzen Menge (§3).

Um die seit uralter Zeit bekannten Gegensätze der Säuren und Basen und ihr nie ruhendes Streben zur gegenseitigen Neutralisirung zu erklären, stellte Berzelius mit Anleitung der eben erkannten hydroelectrischen Erscheinungen seine electrochemische Theorie auf, wonach sich die Elemente in electropositive und negative mit ihrer verschiedenen Zwischenstufen von K, Na, Ba bis Cl, O, Fe vertheilen.

Weil Berzelius in Bezug auf die Verbindungen der Grundstoffe nach Aequivalenten, also immer nach Einheiten zählte, gab es kaum Anlass, die Regelmässigkeit der multiplen Proportionen genauer zu beachten oder sie auch dort aufzufinden zu suchen, wo sie, wie z. B. im organischen Gebiete der Wissenschaft noch gänzlich zu fehlen scheinen. Wir rechnen es jetzt für die Ehre unserer Zeit, dass wir die Sättigungscapacität der Grundstoffe erkannt haben.

Für Berzelius waren also die qualitativen Eigenschaften der Elementaratome noch die Hauptsache. Die neuere Chemie, seitdem sie sich endlich zu einer Atomtheorie zurückgearbeitet hat, will überhaupt nur auf die quantitativen Rücksicht nehmen.

Ich habe auf die Nothwendigkeit hinzuweisen gesucht, beim Versuche die chemischen Erscheinungen zu erklären, die eine ebenso wie die andere Seite dieser Grundeigenschaften der Atome genau zu

beachten, und zwar um so mehr, weil sie unverkennbar im innigsten Zusammenhang mit einander stehen.

Es wird allerdings dieser nahe Zusammenhang ganz in den Hintergrund gedrängt, wenn man die electrochemische Theorie widerlegt findet, weil die electrolytische Zersetzung der Amphidsalze den atomistisch rationellen Formeln besser entspricht, als den älteren rein additionellen und demnach auch rein empirischen Aequivalentformeln, oder so lange man den typischen Grundsatz nicht verlassen will, die Sättigungscapacität der Grundstoffe sei jeder Wechselung von vornherein unfähig.

Es lassen sich wenigstens die alten electrochemischen Principien sehr leicht mit den neueren Ergebnissen in Einklang bringen.

Für Berzelius waren die Atome electrochemisch polar mit der einen Polarität nach der Regel bestimmt vorherrschend. Um die Bindung mehrerer Atome zu erklären, musste er doch die Möglichkeit einer Theilung noch mehrerer Polarisationsachsen annehmen.

Beim bestimmteren Unterscheiden der oben genannten Hauptgruppen der Elemente müssen wir die Zweiatomigkeit als entschieden vorwaltend erkennen. Die doppelpolare Wirkungsart muss also jetzt als Regel angenommen werden. Die kräftig wirkenden Grundstoffe, wo die nach zwei Richtungen verschiedene Wirkungsart besonders deutlich hervortritt, nennen wir Amphide, im Gegensatz zu den unipolaren Haloiden.

Theilt sich nun die bindende Kraft auf mehrere Angriffspuncte, oder erhebt sich die Sättigungscapacität zur Bindung mehrerer Atome, so lässt sich kaum die Annahme vermeiden, dass in jedem einzelnen Puncte das positive schwächer positiv, das negative schwächer negativ wirke als vorher.

Ich brauche kaum zu erwähnen, dass die Combustoren, wenn sie als Haloide oder Amphide wirken, immer ein- und zweiatomig, die Alkalimetalle, in so fern sie als Radicale wirken, nur ein- und zweiatomig sind, ferner dass die Sauerstoffverbindungen der positiven und negativen Grundstoffe sich um so mehr nähern, je höher die Sättigungscapacität steigt, wie z. B. MnO^2 und SO^2 , MnO^3 und SO^3 , während MnO und H^2S unbedingt von Grundstoffen zeugen, die in jeder Hinsicht electrochemisch entgegengesetzt wirken.

Es zeigt nun die Erfahrung, dass in den beiden Hauptgruppen die Sättigungscapacität sich in der Regel nach geraden Zahlen steigert, was überhaupt in irgend einer Weise mit der allgemeinen Polarität der Atome zusammenhängen möchte. Auch bei erhöhter Sättigungscapacität bewährt sich also die Verschiedenheit der beiden Hauptabtheilungen der Elemente. Bei der Wasserstoffgruppe steigert sich der Verbindungswerth von 1 zu 3, 5, 7, bei der Sauerstoffgruppe von 2 zu 4, 6, 8.

Es entsprechen diese Zahlen, wie man sich ausdrücken könnte, den bisher beobachteten vier Sättigungsstufen der Grundstoffe. Berzelius fand es bemerkenswerth, dass, wie es schien, die Zahl 7 die höchst mögliche Sauerstoffmenge angab, womit sich das Aequivalent eines Grundstoffes verbinden konnte. Es würde jetzt heissen: wir kennen noch mit Sicherheit keinen Fall, wo sich der Verbindungswerth eines Grundstoffes über die vierte Sättigungsstufe erhebt. Sogar diese kommt nur ausnahmsweise vor.

Je mehr nun die Sättigungscapacität sich über die erste Verbindungsstufe, 1 und 2, steigert, desto weniger macht sich die sonst deutlich hervortretende electrochemische Natur des Elementes geltend oder desto mehr lässt sich das Element als electrochemisch unbestimmt bezeichnen.

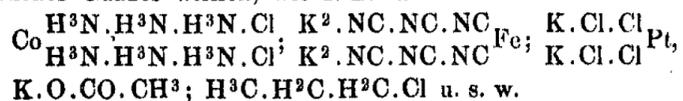
Aber auch hier ist die Möglichkeit gegeben, eine kräftig hervortretende electrochemische Thätigkeit auszuüben, indem sich das mehratomige Element theilweise mit Sauerstoff oder Wasserstoff sättigt und damit ein electrochemisches Ganze bildet, das wir als sogenanntes zusammengesetztes Radical in jeder Beziehung mit den ein- und zweiatomigen negativen oder positiven Grundstoffen vergleichen können.

Wir könnten somit die mehratomigen Elemente als electrochemisch passive, den Wasserstoff und Sauerstoff vor anderen als electrochemisch active Radicalbilder bezeichnen.

Der Körper $H^4N.O.NO^2$ giebt uns ein augenfälliges Bild dieser Beziehungen.

Es braucht übrigens kaum bemerkt zu werden, dass alles, was über die als Radicale einfach wirkenden Grundstoffe bemerkt worden ist, sich auch bei ihren Vertretern, den zusammengesetzten Radicalen, wiederholen muss. Sie bilden wie diese ein electrochemisches Ganze, die Sauerstoffradicale sind bei den Elementen der Wasserstoffgruppe ein-, drei- bis fünfatomig, bei denjenigen der Sauerstoffgruppe zwei- und vieratomig u. s. w.

Endlich giebt es noch eine Möglichkeit, den dualistischen Gegensatz zwischen + und — so zu sagen künstlich herzustellen, indem nämlich zwei oder mehrere Atome derselben oder verschiedener mehratomiger Elemente sich an einander paaren, und so als gemeinschaftliches Ganzes wirken, wie z. B. in



Vergleichen wir nun etwas näher die beiden Hauptgruppen der Elemente, mit deren Erwähnung wir den Anfang dieser Bemerkungen machten, so lässt es sich kaum verkennen, dass sie in jeder Hinsicht parallel laufende Reihen bilden, die sich in verschiedene, ihrerseits

einander entsprechende kleinere Familien vertheilen, sowohl in Bezug auf andere weniger wesentliche Analogien, wie vor allem in Betreff der rein electrochemischen Beziehungen und den nach obiger Auffassungsweise damit nahe zusammenhängenden, vorzugsweise obwaltenden Sättigungsstufen.

Ich erlaube mir, die Elemente, diesen Grundsätzen gemäss geordnet und zwar mit ihren respectiven Atomgewichten bezeichnet, hier mitzuthellen, indem ich, sowohl von links nach rechts wie von oben nach unten das electrochemisch positive dem negativen nachfolgen lasse:

Wasserstoff- gruppe	Sauerstoff- gruppe	Wasserstoff- gruppe	Sauerstoff- gruppe	Wasserstoff- gruppe	Sauerstoff- gruppe
		H 1			
Fl 19	O 16		Hg 200		
Cl 35,5	S 32		Os 199,2	Tl 204	Pb 207
Br 80	Se 79,4		Ir 198		
I 127	Te 128	Au 197	Pt 197,4		Cu 63,4
B 11			Ru 104,4		Zn 65,2
			Rh 104,4		In 74
N 14	C 12	Ag 108	Pd 106,6		Cd 112
P 31	Si 28			Li 7	Be 93
As 75	Ti 50			Na 23	Mg 24
	Zr 30			K 39,1	Ca 40
Sb 122	Sn 118			Rb 85,4	Sr 87,6
Bi 210	Th 231,3			Cs 133	Ba 137
Nb 94	Mo 92				
Ta 182	W 184				
	Al 27,4				
Vd 51,3	Cr 52,2				
	Mn 55				
	Fe 56				
	Ni 58				
	Co 60				

Der Platz des Urans ist noch ziemlich unentschieden. Die Cer- und Yttermetalle kommen zwischen die Eisen- und den alkalischen Erdmetallen.

Ich habe, der besseren Uebersicht wegen, die sogenannten edlen Metalle in einer besonderen Reihe aufgestellt. Sie stehen auch in mancherlei Hinsicht ziemlich vereinzelt da und bilden so zu sagen eine Chemie für sich. Zählen wir den Wasserstoff mit seiner in jeder Hinsicht eigenthümlich centralen Stellung, den chemischen Eigenschaften nach zu den Metallen, so nimmt er in seiner Gruppe einigermaßen denselben Platz ein, wie das Quecksilber, das allein flüssige Metall, in der Sauerstoffgruppe.

In der linken Reihe begegnen uns zunächst die beiden Gruppen von Combustoren mit ihren genau einander entsprechenden Unterabtheilungen: Fluor und Sauerstoff einerseits, die Chlor- und die Schwefelgruppe andererseits, wovon jene immer als Combustoren oder immer mit dem niedrigsten Verbindungswerthe wirken, während diese auch als mehratomige Radicalbilder (bis IV und VI) auftreten können.

In den beiden folgenden Gruppen ist wiederum die Mehratomigkeit Regel. Die Stickstoff-, die Kohlenstoffkörper u. s. w. haben eben als Radicalbilder ihre grösste Bedeutung, bis zuletzt in der Eisen-Gruppe die Mehratomigkeit sich immer mehr verliert und zur selbständig metallisch wirkenden Ein- und Zweiatomigkeit übergeht.

In der letzten Reihe endlich finden wir zuletzt den wahren Gegensatz der Combustoren, die positiven Alkalimetalle, die durch verschiedene Zwischenstufen mit den schwächer positiven, bis nach der Regel mehratomigen im Zusammenhang stehen.

Eine jede wichtigere Familie von Grundstoffen der einen Hauptgruppe hat also ihre entsprechende in der anderen, nur ist bei den metallischen Grundstoffen die Sauerstoffseite viel stärker vertreten als diejenige des Wasserstoffs.

Besonders augenfällig tritt dieser kaum zu verkennende Parallelismus hervor, wenn wir auch die Atomgewichte berücksichtigen.

So zeigen unter den edlen Metallen Gold und Silber in der Wasserstoffgruppe sehr annähernd dieselben Atomgewichte wie Platina und Palladium in der Sauerstoffgruppe. Bei Au und Pt ist die zweite, bei Ag und Pd ist die erste Sättigungsstufe vorherrschend. So entsprechen sich mehr oder minder vollständig die Atomzahlen der beiden Reihen von Combustoren einerseits, von Alkalimetallen andererseits. Durch die Entdeckung des Rubidiums und Caesiums hat sich, so zu sagen, die Zahlreihe an der Wasserstoffseite ergänzt.

Auch andere Entdeckungen der neueren Zeit, sei es in Bezug auf die Erkennung neuer Elemente oder auf den Nachweis einer bisher fehlerhaften Auffassung von früher bekannten, sind auch rücksichtlich der in Rede stehenden Beziehungen von besonderem Interesse.

Ist man z. B. zweifelhaft, wohin das Thallium am ehesten zu stellen wäre, so könnte man das Atomgewicht darüber entscheiden lassen. Das Thallium wäre das Blei der Wasserstoffgruppe. Bei beiden macht sich neben der ersten Sättigungsstufe auch die zweite mehr oder minder entschieden geltend. PbO^2 vereinigt sich mit Essigsäure. Tl^2O^3 ist eine vollkommene Base, obgleich die Salze noch keine grössere Beständigkeit zeigen.

Durch das leichte Ueberführen des Niobiums in niedere blaue bis schwarze Oxydationsstufen, an das Verhältniss bei Molybdän in hohem Grade erinnernd, wurde ich zu meiner Untersuchung über die Tantalmetalle von Anfang an geführt, wobei ich mir zur Aufgabe stellte:

was Tantal und was Niob ist, nachzuweisen. Nach den Ergebnissen von Marignac's Arbeiten über denselben Gegenstand zählen wir jetzt das Niobium zur Wasserstoffgruppe. Die Atomgewichte des Niobiums und des Tantals entsprechen dann denjenigen des Molybdäns und Wolframs genau ebenso vollständig, wie die Eigenschaften einander entsprechen. Tantal und Wolfram treten fast ausschliesslich in der dritten Sättigungsstufe auf (das Chlorid WCl^4 existirt z. B. nicht). Bei Niob und Molybdän ist das Verhältniss, wie schon bemerkt ist, ein anderes.

Die auffallende Aehnlichkeit des Chroms und des Vanadins musste früh bemerkt werden. Die nach Roscoe's Untersuchungen veränderte Auffassung des Vanadins macht diese Aehnlichkeit nicht weniger bemerkenswerth. Die Atomgewichte sind nahezu dieselben geworden. Das Vanadin ist das Chrom der Wasserstoffgruppe.

Man könnte versucht sein, für die jetzt ziemlich allgemeine Annahme, das Berylliumoxyd sei BeO und nicht Be^2O^3 , auch darin eine gewisse Stütze zu finden, dass so das niedere Atomgewicht des Lithiums sein sonst fehlendes Analogon auf der Sauerstoffseite erhalte u. s. w.

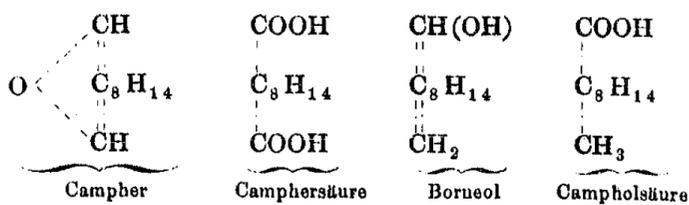
Von anderen Gesichtspunkten her hat Mendelejeff (Zeitschr. f. Chem. N. F. VI, 405) auf gewisse Beziehungen der Atomgewichte aufmerksam gemacht. Ich habe mich deshalb veranlasst gefunden, diese Bemerkungen hier mitzutheilen. Die Anordnung der Elemente in die beiden Hauptfamilien und ihre verschiedenen Untergruppen war mir dabei die Hauptsache. In der schon früher in meiner „Chemie der Jetztzeit“ mitgetheilten Aufstellung der Elemente waren nur die Atomgewichte noch nicht angeführt. Die näheren Erörterungen in Bezug darauf würden mich von dem eigentlichen Gegenstande zu weit abgeführt haben.

155. H. Hlasiwetz: Ueber die Constitution der Verbindungen aus der Camphergruppe.

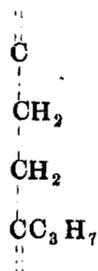
(Eingegangen am 25. Mai.)

Im dritten Heft dieses Jahrgangs der Berichte, S. 116, hat Meyer eine Ansicht über die Constitution des Camphers und der Camphersäure vorgetragen, welche sich auf einige Versuche stützt, die er neuerdings mit diesen Verbindungen angestellt hat und die bezüglich des ersteren darthun, dass er weder ein Aldehyd, noch ein Keton, noch ein Alkohol sein könne, und dass die letztere nothwendig zweimal die Gruppe $COOH$ einschliesst.

Seine theoretischen Betrachtungen führen ihn zu den Formeln:



und für den, in diesem angenommenen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} giebt er in Berücksichtigung des Verhaltens des Camphercymols die Auflösung in



Zum öfteren schon haben auch mich die Verbindungen beschäftigt, die in die Gruppe des Camphers und der Terpene gehören, und ich habe darüber die Versuche von v. Barth über die Campholsäure*), von Pfaundler über die Chloride des Camphers**), von Malin über die Einwirkung des Natriums auf denselben***), von Hinterberger über die Zersetzung des Terpentins in hoher Temperatur†) veranlasst; es wurde endlich von mir und Grabowski die Camphersäure auf ihr Verhalten zu schmelzendem Kalihydrat untersucht und als wesentliches Product der Reaction eine der Pimelinsäure isomere Säure erhalten.††)

Ich habe darum ein besonderes Interesse an den Ansichten, die über die Constitution dieser Verbindungen von verschiedenen Chemikern ausgesprochen wurden, und ich theile die letzte von Meyer auch vollständig darin, dass der Sauerstoff des Camphers weder der Gruppe COH, die die Aldehyde, noch der Gruppe CO, die die Ketone charakterisirt, angehört, und dass gegen die Annahme einer Hydroxylgruppe die Widerstandsfähigkeit des Camphers gegen Acetylchlorid spricht, die Baubigny schon beobachtet hatte†††), und von der sich Meyer neuerdings überzeugte.

*) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. CVII, S. 249.

**) Ebendasselbst Bd. CXV, S. 29.

***) Chem. Centralblatt 1868, S. 249.

†) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXLV, S. 205.

††) Chem. Centralblatt 1868, S. 255.

†††) Ebendasselbst 1868, S. 881.

Baubigny vermochte indess Kalium und Natrium für Wasserstoff in den Campher einzuführen, und erhielt durch Behandlung dieser Verbindungen mit Chloracetyl, Jodäthyl etc. Derivate desselben mit Säure- und Alkoholradicalen.

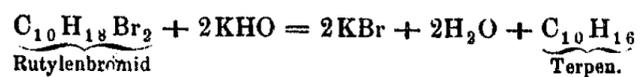
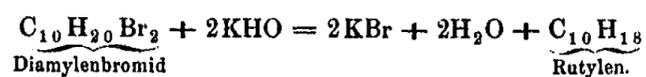
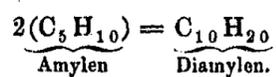
Wahrscheinlich also enthält doch der Campher einen Antheil Wasserstoff, der in der Nähe des Sauerstoffs gelagert ist.

Dass die Camphersäure keine Ketonsäure, sondern eine Dicarbonsäure ist, dürfte nach Meyer's Versuchen kaum noch zu bezweifeln sein.

Allein ich bin nicht seiner Meinung in Betreff der Structur des Restes C_8H_{14} , und ich gehe, um diese zu erklären, nicht von dem Cymol aus, weil mir dieses nicht ganz massgebend für eine solche Betrachtung scheint, nachdem Fittig, Köbrich und Jilke gezeigt haben, dass es nur einen kleinen Theil der Kohlenwasserstoffe ausmacht, welche die Zersetzung des Camphers liefert, und weil Educte von Reactionen dieser energischen Art, wenn sie kohlenstoffreicher sind, wohl nur selten entscheiden lassen, ob ihre nähere Zusammensetzung auch noch dieselbe ist, die sie in der früheren Verbindung besaßen.

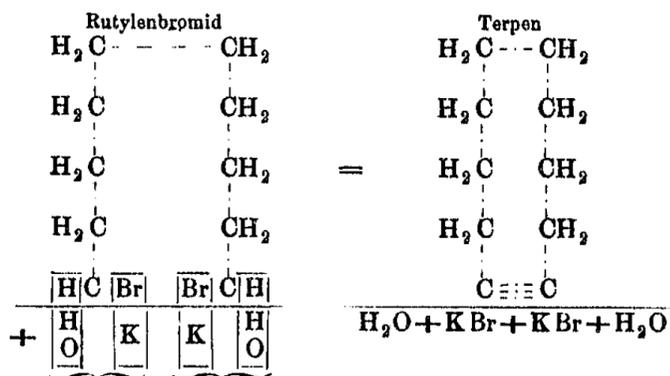
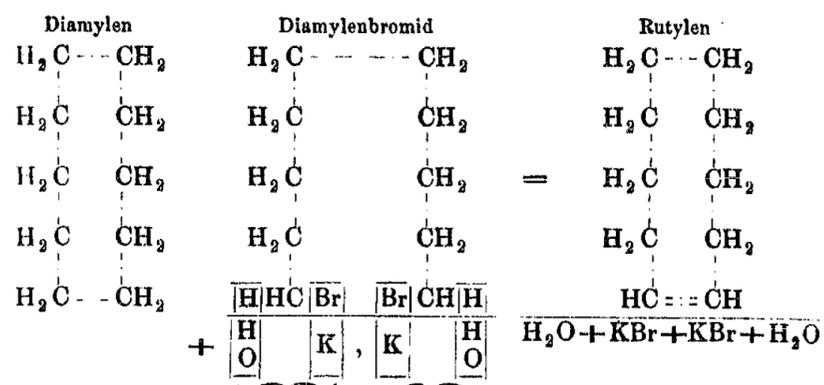
Vielmehr lasse ich mich von der schönen Synthese eines Terpens $C_{10}H_{16}$ leiten, die uns Bauer kennen gelehrt hat*), bei weitem die aufklärendste und wichtigste Reaction, die wir bis jetzt für diese Körper besitzen.

Bauer ging von dem Diamylen aus, erhielt zuerst aus dessen Bromid Rutylen, dann aus dem Bromrutylen Terpen.

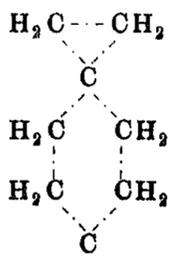


Drückt man obige Vorgänge in Structurformeln aus, so dürften diese, vorausgesetzt, dass man es mit Orthoverbindungen zu thun hat, und dass sich die Wasserstoffwegnahme immer an demselben C-Atom vollzieht, folgende Gestalt annehmen:

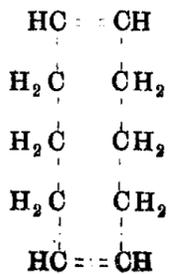
*) Sitzungsber. der Wiener Akademie Bd. 58, S. 1025. Im Auszuge: Centralblatt 1869, S. 441.



Für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ sind natürlich mehrere isomere Gruppierungen möglich; so zunächst

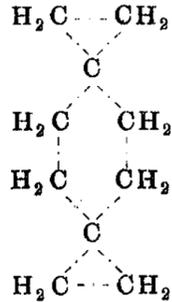


Bei anderer Stellung des Broms im Bromrutylen könnte man erhalten



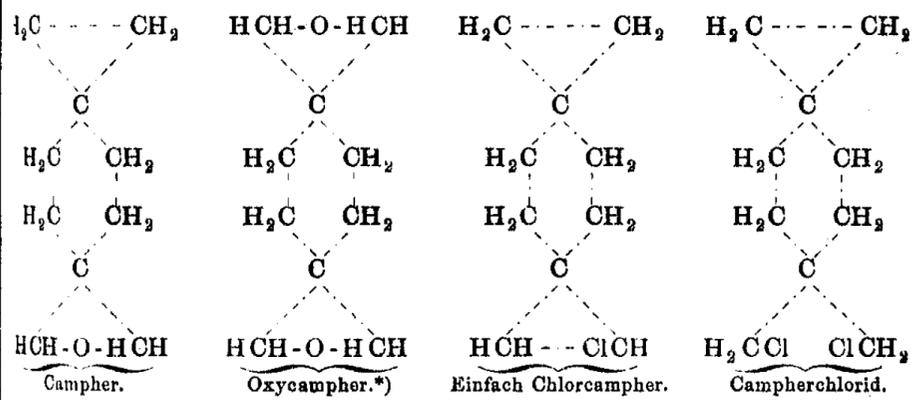
und es bedarf keiner weiteren Ausführung, wie zahlreich die Isomeren innerhalb solcher Complexe gedacht werden können, wenn man die Isomerie von der verschiedenen Stellung der Gruppen CH und CH₂ abhängig macht. Eine Ausnahme dieser oder ähnlicher Art aber wird man machen müssen, wenn man sich chemischerseits die Existenz der vielen Isomeren des Terpentins erklären will.

Ich bin geneigt, bis auf weiteres die Formel

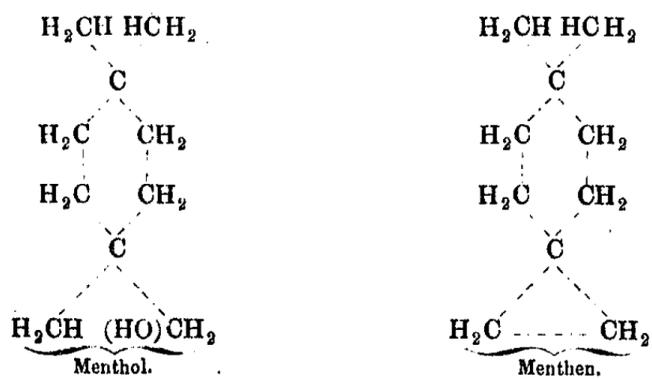
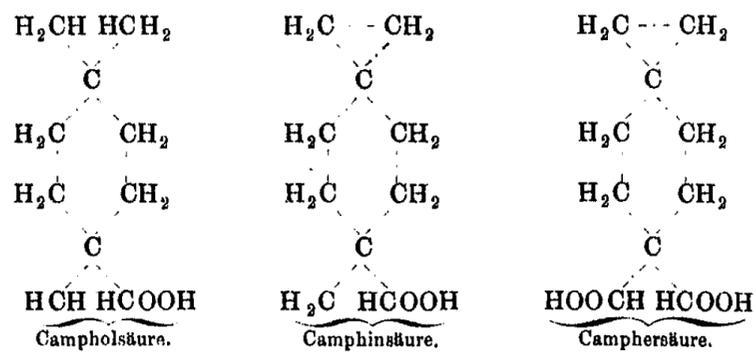
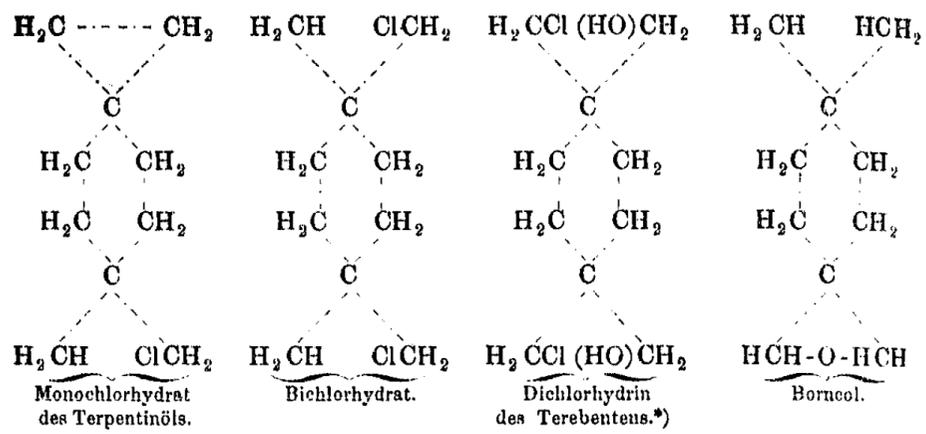


für die Structur des Kohlenwasserstoffs C₁₀H₁₆, welcher der Camphergruppe zu Grunde liegt, anzunehmen, und zwar weil einmal durch diese Kohlenstoffverkettung die Beständigkeit der Verbindungen der Gruppe vorstellbar wäre, und dann weil sie das Zerfallen der Campher-säure in Pimelinsäure C₇H₁₂O₄ am leichtesten einsehen lässt.

Mit dem Vorbehalt, auf diese Verhältnisse später zurückzukommen, entwerfe ich demnach für die Abkömmlinge von C₁₀H₁₆ die Schemata:



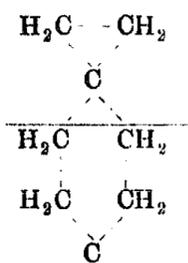
*) Wheeler, Centralblatt 1868, S. 248.



Für die Camphersäure ganz charakteristisch ist die Bildung einer Säure $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ (Iso)Pimelinsäure aus ihr.

Die Spaltung in der Richtung des einfachen Strichs in der folgenden Formel lässt ersehen, wie sie entstehen und zusammengesetzt sein kann, eine Beziehung, die aus der Meyer'schen Formel für die Camphersäure nicht ungezwungen genug hervorgeht.

*) Wheeler, ibid. 1868, 247.



Zum Schluss sei noch bemerkt, dass schon seit längerer Zeit Bauer und ich mit einer eingehenderen Untersuchung über die Pimelinsäure und anderer Abkömmlinge des Camphers beschäftigt sind, welche, wie wir glauben, die hier angedeutete Ansicht bestätigen wird.

Wien, den 24. Mai 1870.

156. V. Wartha: Mittheilungen aus dem techn. Laboratorium des k. ung. Polytechnikums in Ofen.

(Eingegangen am 27. Mai.)

I. Beiträge zur Kenntniss der Anthracen-Farbstoffe.

Die HH. Gräbe und Liebermann erwähnen in ihrer Abhandlung „Ueber Anthracen und Alizarin“^{*)}, dass das Anthrachinon der Einwirkung von Oxydationsmitteln mit ungeheurer Energie widersteht; dass selbst alkoholische Kalilauge in zugeschmolzenem Glasrohr bei 200° nicht auf dasselbe einwirkt, und auch schmelzendes Kali keine Veränderung hervorbringt. Ich kann nur mittheilen, dass es mir gelungen ist, das Anthrachinon trotz seiner auffallenden Beständigkeit direct zu oxydiren, und will die hierauf bezüglichen Versuche kurz beschreiben.

Erhitzt man eine absolut alkoholische Lösung von reinem, mittelst Chromsäure erhaltenem, wiederholt sublimirtem, fast farblosem Anthrachinon mit festem Aetzkali in einem Probirrohr zum Kochen, so bemerkt man bald, dass die Lösung gelb wird und zwei Schichten bildet: eine untere, bestehend aus geschmolzenem Aetzkali, und eine obere, alkoholische Anthrachinonlösung. Bei fortgesetztem Erhitzen färbt sich die obere Lösung immer dunkler, schliesslich wird dieselbe, wenn nur noch wenig Alkohol vorhanden ist, ganz braunschwarz, und nun mischen sich die zwei Flüssigkeiten unter starker Gasentwicklung, die Masse wird schön grün, dann dunkelblau, und bei weiterem Erhitzen tritt endlich die charakteristische violette Farbe des Alizarinkalis auf. Nun lässt man erkalten, löst in Wasser, fällt die purpur-

^{*)} Ann. chem. pharm. VII. Suppl. Bd. 3. 286.

violette Lösung mit Schwefelsäure, extrahirt mit Aether, und kann nun aus der ätherischen Lösung mit wässerigem Kali das Alizarin mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften abscheiden. Doch wird bei dieser Operation bei weitem der grössere Theil des Antrachinons nicht angegriffen; man kann dasselbe nur durch wiederholtes Schmelzen mit neuen Kali- und Alkohol-Mengen in Farbstoff umwandeln. Der Vorgang ist hier derselbe, wie bei der Darstellung der sogenannten Chinonsäure von Schoonbroodt*), welcher beobachtet hat, dass diese Verbindung durch Erhitzen des Chinons mit Aetzkali unter Wasserstoffentwicklung entsteht. Dieser Körper hat die Zusammensetzung $C_6H_2(OH)_2O_2$; also Bioxychinon. Setzt man der alkoholischen Antrachinon-Lösung etwas Zinnchlorür hinzu und erhitzt auf gleiche Weise mit festem Kali bis zum Schmelzen, so beobachtet man eine eigenthümliche Erscheinung. Ist Zinnchlorür im Ueberschuss vorhanden, so wird die untere geschmolzene Kalischicht viel früher grün, als beim Schmelzen ohne Zinnchlorür; die obere, alkoholische Flüssigkeit aber wird nach kurzer Zeit feurig blutroth, und bedeckt sich beim Erkalten und Offenstehenlassen oder beim Durchleiten eines Luftstromes mit einer braunschwarzen Haut, die durch Schütteln der Flüssigkeit entfernt, sich immer so lange von Neuem bildet, als die Lösung noch jene intensiv rothe Farbe zeigt. Der abgeschiedene braunschwarze Niederschlag, abfiltrirt und gewaschen, wird durch festes Kali allein theilweise zu Alizarin oxydirt. Mit der näheren Untersuchung der dabei gebildeten Körper bin ich gegenwärtig beschäftigt. Lässt man die erwähnte blutrothe Kalilösung nicht erkalten, sondern erhitzt bis zum Schmelzen, so wird die ganze Masse grün, dann blau, schliesslich violett. Hat man Ueberschuss von Zinnchlorür zugesetzt, so bildet sich weniger, und manchmal gar kein Alizarin; in geringer Menge jedoch beigemischt, steigert Zinnchlorür die Ausbeute an Farbstoff. Die erwähnten Operationen indessen lassen sich mit nur kleinen Portionen sicher ausführen; arbeitet man mit grössern Mengen, so erhält man häufig nur braune oder rothbraune huminartige Substanzen, aber keinen, oder sehr wenig Farbstoff. Weit ergiebiger lässt sich die direkte Oxydation des Antrachinons so ausführen, dass man dasselbe wohl gemengt mit ungefähr dem doppelten Gewichte Natrium-Aethylat in schmelzendes Kali einträgt. Nach dem Zusatz der einzelnen Portionen dieses Gemenges findet starkes Aufschäumen statt, die Masse wird braunschwarz, später fast ganz schwarz. Man trägt nun unter fortwährendem Umrühren so lange ein, bis das Product ganz dick wird und am Rande der Porzellanschale die Schmelze in dünnen Partien schwarzviolett erscheint. Nach ungefähr viertelstündigem Schmelzen lässt man erkalten, fällt die braunviolette Lösung mit Schwefelsäure, und erhält so den un-

*) Jahresb. 1861. 386.

reinen Farbstoff in Form brauner Flocken, welchem noch unzersetztes Antrachinon, sowie bei der Oxydation gebildete humusartige Körper beigemischt sind. Man schüttelt nun mit Aether, welcher nur Alizarin und etwas Anthrachinon aufnimmt, entzieht der aetherischen Lösung den reinen Farbstoff mit Natronlauge, und wiederholt mit derselben Portion Aether die angegebenen Operationen, so lange derselbe noch Farbstoff aufnimmt. Nun vereinigt man die Farbstofflösungen, fällt mit Schwefelsäure, filtrirt, wäscht und sublimirt nach dem Trocknen.

Die geringe Menge des dem Alizarin noch anhängenden Antrachinons lässt sich leicht durch vorsichtiges Erhitzen im Sandbade bis auf 180—200° sicher und vollständig entfernen; erst über diese Temperatur hinaus und bis gegen 300° sublimirt das Alizarin in den charakteristischen orangerothern federartigen Nadeln. Ich verglich nun dieses Produkt der direkten Oxydation des Antrachinons mit reinem Pflanzen-Alizarin und dem sublimirten Präparate der HH. Meister, Lucius & Comp. in Höchst und konnte die vollständige Identität jener drei Präparate konstatiren. Da ich mir grössere Quantitäten reines Pflanzen-Alizarin darstellen wollte, schlug ich ein Verfahren ein, das ich seiner ungemeinen Einfachheit wegen kurz anführen will.

Türkischroth gefärbte Baumwollstoffe werden am Besten mit einem Gemenge von Alkohol und starker Salzsäure im Wasserbad ausgezogen, die Lösung mit Kali gefällt, der prächtig purpurviolette Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure zersetzt; die so erhaltene orangegelbe Masse gewaschen und nach dem Trocknen sublimirt. Man erhält so in einer halben Stunde grössere Mengen vom reinsten Alizarin. Auch kann man die gefärbten Stoffe nur kurze Zeit (2—3 Minuten) mit concentrirter Schwefelsäure behandeln, und dann die blutrothe Lösung mit Wasser fällen, um den Farbstoff zu erhalten, dem aber hartnäckig eine fettige Substanz, von der Beize herrührend, anhängt, die sich nur durch Behandeln mit Kali, abermaliges Zersetzen und nachheriges Sublimiren vollständig entfernen lässt.

Behandelt man mit Krapp gefärbte Stoffe mit concentrirter Schwefelsäure längere Zeit und verdünnt dann mit Wasser, so scheidet sich ein wolliger, holzgelber Niederschlag ab, der sich, gut gewaschen, ganz ausgezeichnet zum Färben gebeizter Stoffe verwenden lässt. Vielleicht könnte man dieses höchst einfache Verfahren im Grossen anwenden, um auf diese Weise aus alten, unbrauchbaren Stoffen ein ziemlich concentrirtes Farbmateriale in aussergewöhnlich reinem Zustand zu erhalten.

In ganz frisch bereiteter, absolut kohlenstofffreier Natronlauge löst sich das Pflanzen-Alizarin und mein direktes Oxydationsproduct mit prächtig rein indigoblauer Farbe; die Lösung in einem Uhrglas auf weisser Unterlage betrachtet zeigt eine eigenthümlich rasche Ver-

änderung; dieselbe wird an den Rändern sehr schnell violett, nach einigen Augenblicken schon zeigen sich carminviolette Flecken, welche dann rasch durch die ganze Flüssigkeit zunehmen und schon nach wenigen Minuten ist die Lösung rein carminroth, welche Farbe dann längere Zeit ansteht. Das Höchster Product zeigte gleich im ersten Moment der Lösung schon einen violetten Ton und wurde dann gleichfalls rasch carminroth; im nicht sublimirten Zustande löst sich dieses Präparat mit stark rothvioletter Farbe, welche beim Stehen über Nacht im offenen Uhrglase in einen gelbbraunen Ton übergeht.

Schliesslich noch einige Worte über Anthracen selbst. Nach Fritzsche's Angabe soll das aus einer im Sonnenlicht gebleichten Benzollösung abgeschiedene Anthracen prachtvolle violettblaue Fluorescenz zeigen; ich konnte das Entstehen dieser Krystalle ganz ausgezeichnet beobachten, als ich Anthracen mit geschmolzenem Schwefel behandelte, wobei Ströme von Schwefelwasserstoff entwichen. *) Bei dieser Operation sublimirte nur ein Theil des überschüssigen Anthracens in schönen Krystallen, welche nun jene violettblaue Fluorescenz zeigten, während dasselbe Anthracen ohne Behandlung mit Schwefel wiederholt umkrystallisirt, dann im luftleeren Raume sublimirt, schneeweisse oder ganz farblose Krystalle lieferte, die absolut nichts von jener schönen Fluorescenz zeigten, und nur an einigen Krystallblättchen konnte man an den Kanten bei günstiger Beleuchtung den bekannten grünen Reflex beobachten. Die Sublimation im luftleeren Raume kann ich überhaupt nicht genug anempfehlen, besonders für grössere Mengen von Alizarin; ein weites Rohr, dessen hinterer Theil mit der zu sublimirenden Substanz gefüllt ist, liegt von heissem Sand umgeben und ist mit einer Sprengel'schen Quecksilberpumpe oder Bunsen'schen Wasserpumpe in Verbindung gesetzt. Es geht nun so die Sublimation ganz ausgezeichnet vor sich; ich erhielt reines Alizarin in 3–4" dicken Rinden mit schön facettirter Oberfläche und dunkelfeuerrother Farbe; bei langsamem, vorsichtigem Erhitzen bilden sich manchmal halbzolllange, ziemlich dicke, stänglige Nadeln von derselben dunklen Farbe, die zerrieben ein orangegelbes Pulver liefern.

II. Ueber Reindarstellung des Anthracens (von A. Schuller).

Hat man grössere Quantitäten von rohem, noch mit öligen Substanzen verunreinigtem Anthracen zu reinigen, so lässt sich dies durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Alkohol (seiner relativ geringen Löslichkeit wegen) nur mit grossem Zeit- und Mühe-Verlust ausführen. Auch Sublimation jener unreinen Masse ist bei grösserer Quantität nur schwer auszuführen; am besten gelingt die Reinigung durch fol-

*) Mit der Untersuchung der dabei entstehenden Schwefelverbindungen ist gegenwärtig mein Assistent, Hr. A. Schuller, beschäftigt.

gende Operation: In einer geräumigen Retorte wird Anthracen vorsichtig bis zum beginnenden Sieden erhitzt, die Retorte mit einer grossen tubulirten Glasglocke oder einem ähnlichen irdenen Gefässe, dessen Bodenöffnung mit einem feinen Drathgitter geschlossen ist, in Verbindung gesetzt. Nun bläst man mittelst eines starken Blasebalges einen kräftigen Luftstrom in die Retorte und treibt auf diese Weise das Anthracen in ganz erstaunlich kurzer Zeit fast vollständig rein und trocken ab. Es verdichtet sich in der Glocke als schwachgelbliche, schneeartige Masse; dieselbe Menge Anthracen, zu deren Reinigung durch Umkrystallisiren oder Sublimiren auf gewöhnliche Weise einige Tage erforderlich sind, erhält man nach dem eben mitgetheilten Verfahren in eben so viel Stunden; dabei bekommt man das Anthracen in einer ganz pulverigen Form, in der es besonders leicht Oxydationsmitteln zugänglich ist. Auch Antrachinon, aus rohem Anthracen dargestellt, kann man auf diese Weise als hellgelbes, den Schwefelblumen ähnliches Pulver erhalten; nur verstopft Antrachinon den Hals der Retorte leichter als Anthracen, was durch entsprechende Vorsichtsmaassregeln zu beseitigen ist.

Ofen, den 24. Mai 1870.

157. F. Melms: Ueber das Azotoluol und einige seiner Abkömmlinge.

(Aus dem Berl. Univers. Laboratorium, LII. Eingegangen am 29. Mai.)

Die dem Azobenzol und seinen Derivaten in der Toluylreihe entsprechenden Körper sind bereits mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, die Kenntniss derselben ist gleichwohl sehr fragmentarisch geblieben, und ich habe deshalb neue Versuche über diese Verbindungen angestellt, deren Ergebniss ich der Gesellschaft vorzulegen mir erlaube.

Ausgangspunkt der Arbeit war ein schön krystallisirtes Nitrotoluol, welches im Zustande nahezu vollendeter Reinheit aus der Fabrik der HH. Martius und Mendelssohn bezogen wurde.

1. Azotoluol.

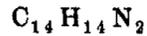
Werigo und Jaworsky erhielten das Azotoluol durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung des Nitrotoluols unter zeitweisem Zusatz von Essigsäure. Die rothe Lösung wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Aether ausgezogen, und die nach Verdunsten desselben erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Jaworsky erwähnt dabei der geringen Ausbeute an Azotoluol, welche sich leicht durch die Anwendung eines sehr unreinen Nitrotoluols erklärt.

Durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Nitrotoluol mit Kali das Azotoluol zu erhalten, gelang mir nicht. Es färbte sich die Lösung nach Zusatz des Kali's bald dunkel und lieferte bei der Destillation einige Tropfen einer rothen öligen Flüssigkeit, doch liessen sich aus derselben keine Krystalle abscheiden. Dagegen erhielt ich das Azotoluol durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von reinem Nitrotoluol mit Natriumamalgam leicht in grosser Menge, wobei ich folgendermassen verfuhr: 1 Th. Nitrotoluol wurde in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst und der Lösung nach und nach 22 Th. Natriumamalgam, welches $\frac{4}{8}$ Natrium enthielt, in kleinen Antheilen hinzugefügt. Unter starker Erwärmung, die durch Abkühlen etwas gemässigt wurde, fand die Einwirkung sofort statt und die Flüssigkeit färbte sich bald dunkel. Hatte nach dem Eintragen einiger Stücke Amalgam die Einwirkung aufgehört, so wurde die Flüssigkeit durch Zusatz von Essigsäure schwach sauer gemacht und in dieser Weise fortgefahren, bis alles Amalgam verbraucht war, worauf dann die Lösung von dem Quecksilber abgegossen beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrte, welche mit etwas wässrigem Alkohol, wodurch das wenige noch unveränderte Nitrotoluol, sowie etwas Toluidin in Lösung gingen, dann mit vielem Wasser gewaschen wurde. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurden die Krystalle gereinigt.

0,5229 gaben 1,5318 Kohlensäure

„ „ 0,3176 Wasser.

Diese Zahlen führen zu der Formel



Theorie	Versuch
$C_{14} = 80$	79,89
$H_{14} = 6,66$	6,74
$N_2 = 13,34$	
100,00	

Das Azotoluol bildet glänzende orangerothe Nadeln, welche bei 137° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen unzersetzt sublimiren; in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien ist es unlöslich, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol.

In rauchender Salpetersäure löst sich das Azotoluol leicht, nach längerem Stehen scheidet die Lösung kleine gelbe Krystalle der Nitroverbindung ab, welche in Wasser unlöslich, äusserst schwer löslich in Aether und Alkohol sind und bei $190,5^\circ$ schmelzen.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Azotoluol leicht, durch Wasser wird es aus der Lösung unverändert abgeschieden; in rauchender Säure löst es sich unter Erwärmung, auf Zusatz von Wasser scheidet sich kleine gelbe Krystallfitter aus, welche in mehr Wasser sich völlig lösen. Nachdem durch Sättigen mit kohlensaurem Blei die Schwefelsäure entfernt worden, erhält man aus der eingedampften

Lösung kleine Blättchen, welche zur Reinigung aus Wasser umkrystallisirt werden.

0,2962 gaben 0,2374 Bariumsulfat.

Der Formel $C_{14}H_{14}N_2SO_3$ entsprechen folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch
C_{14}	57,93	
H_{14}	4,82	
N_2	9,65	
S	11,03	11,01
O_3	16,57	
	<u>100,00</u>	

Die Azotoluolschwefelsäure bildet kleine gelbe Blättchen, welche in Wasser löslich sind, leichter in Alkohol und verdünnten Säuren. Die Lösung besitzt schwach saure Reaction und scheidet mit Alkalien versetzt die Salze derselben ab: das Natriumsalz in gelben Blättern, das Ammoniumsals in gelben Nadeln. Aus kohlen-sauren Salzen treibt die Säure die Kohlensäure nicht aus.

Von Brom wird Azotoluol in reichlicher Menge aufgenommen, das Product dieser Einwirkung habe ich jedoch noch nicht rein genug erhalten können.

Durch Schwefelammonium geht das Azotoluol leicht in Hydrazotoluol über, ebenso durch Behandlung mit Natriumamalgam.

2. Azoxytoluol.

Jaworsky unterwarf den zum Reinigen des Azotoluols benutzten Alkohol der Destillation, wobei ein rothes Oel, welches nach einiger Zeit erstarrte, zurückblieb; in demselben vermuthete er die Anwesenheit des Azoxytoluols, es gelang ihm jedoch nicht, dasselbe zu erhalten.

Wenn man das Nitrotoluol in der bei Bereitung des Azotoluols angegebenen Weise behandelt und dieselben Gewichtsmengen innehält, so ist die Ausbeute an Azoxytoluol, welches stets neben dem Azotoluol gebildet wird, eine sehr geringe, man erhält es hingegen reichlich, sobald man die Menge des zur Lösung des Nitrotoluols verwendeten Alkohols vermindert. Daher empfiehlt es sich, hat man es vornemlich auf die Gewinnung von Azoxytoluol abgesehen, das Nitrotoluol in nur dem sechsfachen Gewichte Alkohol zu lösen, im Uebrigen aber wie angegeben zu verfahren. Nach vollendeter Einwirkung krystallisirt das Azoxytoluol mit dem Azotoluol aus der erkalteten Flüssigkeit aus und bleibt beim Reinigen des Azotoluols in dem Alkohol gelöst, aus welchem es, nachdem ein Theil des Alkohols durch Destillation entfernt worden, in gelben Nadeln anschießt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt.

0,4728 gaben 1,2873 Kohlensäure

„ „ 0,2709 Wasser.

Theorie	Versuch
$C_{14} = 74,33$	74,25
$H_{14} = 6,19$	6,37
$N_2 = 12,39$	
$O = 7,09$	
100,00.	

Das Azoxytoluol krystallisirt in glänzenden gelben Nadeln, welche bei 70° schmelzen; höher erhitzt liefern sie Toluidin und Azotoluol; in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien sind sie unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Rauchende Salpetersäure löst das Azoxytoluol leicht, auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Product der Nitrirung ab und lässt sich aus demselben durch Behandlung mit heissem Alkohol eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung erhalten, während ein in Alkohol fast unlöslicher Theil als gelbes Pulver zurückbleibt.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Azoxytoluol gelöst und durch Hinzufügen von Wasser unverändert wieder abgeschieden, nach kurzer Zeit färbt sich eine solche Lösung jedoch dunkel und wird das Azoxytoluol zum Theil zersetzt. Aus der Lösung in rauchender Säure wird durch Wasser eine rothe harzige Masse abgeschieden.

Brom wirkt auf das Azoxytoluol heftig ein unter Entwicklung von Bromwasserstoff, durch Waschen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol lässt sich die entstandene Verbindung reinigen, doch schwer von etwas beigemengtem Azoxytoluol, welches fast gleiche Löslichkeit besitzt, befreien.

I. 0,6424 gaben 1,3155 Kohlensäure.

" " 0,2607 Wasser.

II. 0,5456 gaben 0,3329 Bromsilber.

Diese Versuche zeigen, dass das neue Product das einfach bromirte Azoxytoluol und nach der Formel $C_{14}H_{13}BrN_2O$ zusammengesetzt ist.

Theorie	Versuch	
	I	II
$C_{14} = 55,08$	55,83	—
$H_{13} = 4,26$	4,51	—
$N_2 = 9,18$	—	—
$O = 5,26$	—	—
$Br = 26,22$	—	25,96
100,00.		

Diese Verbindung bildet kleine hellgelbe Tafeln, welche sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen und deren Schmelzpunkt bei 74° liegt.

Durch Natriumamalgam und Schwefelammonium wird das Azoxytoluol direct in Hydrazotoluol übergeführt.

3. Hydrazotoluol.

Werigo liess Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Azotoluol einwirken, brachte die entfärbte Lösung zur Trockne und zog den Rückstand mit Aether aus, worauf nach dem Verdunsten das Hydrazotoluol in farblosen Blättchen zurückblieb.

Eine alkoholische Lösung von Azotoluol, mit Natriumamalgam unter Zusatz von Essigsäure behandelt, wird zuletzt gelblich, und es scheiden sich beim Erkalten kleine quadratische Tafeln von Hydrazotoluol ab, daneben aber stets Krystallnadeln von Azotoluol, von denen es nicht getrennt werden kann.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung von Azotoluol wird diese gleichfalls entfärbt, giesst man sie dann in Wasser, sammelt den Niederschlag, löst ihn bei gelinder Wärme in Alkohol, so erhält man beim Erkalten grosse Krystalle von Hydrazotoluol, welche gelb gefärbt und mit Azotoluol vermenget sind.

Da die Schwierigkeit der Darstellung eines reinen Hydrazotoluols in dem Umstande liegt, dass es in Berührung mit Alkohol und der Luft sich äusserst leicht in Azotoluol zurückverwandelt, der Art, dass eine alkoholische Lösung beim Stehen, mehr noch beim Eindampfen, bald beträchtliche Mengen von Azotoluol enthält, so lag es nahe, die Reindarstellung des Hydrazotoluols bei Luftabschluss zu versuchen, wie ich es denn auf solche Weise in völlig farblosen Krystallen erhielt. Es wurde das Azotoluol mit einer sehr gesättigten alkoholischen Schwefelammoniumlösung in Röhren eingeschlossen bei 100° so lange erhitzt, bis alles gelöst war; die braune Flüssigkeit wurde beim Erkalten gelb, und es schieden sich grosse Krystalltafeln ab, welche nach dem Waschen mit Wasser völlig farblos waren. In grösserer Menge lässt sich das Hydrazotoluol erhalten, wenn man Azotoluol oder noch besser Azoxytoluol, seiner leichteren Löslichkeit wegen, mit der gesättigten Schwefelammoniumlösung in einem starkwandigen, verkorkten und zugebundenen Kolben auf dem Wasserbade bis zur Lösung erhitzt. Das aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisirte Hydrazotoluol wird mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Die Reinheit der auf diese Weise dargestellten Verbindung wird durch folgende Analyse dargethan:

0,357 gaben 1,0372 Kohlensäure

„ „ 0,2501 Wasser.

Der Formel $C_{14}H_{16}N_2$ entsprechen folgende Werthe:

	Theorie	Versuch
C_{14}	= 79,24	79,21
H_{16}	= 7,54	7,76
N_2	= 13,22	
	<u>100,00.</u>	

Das Hydrazotoluol bildet grosse farblose Tafeln oder Nadeln, welche bei 124° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen Azotoluol und Toluidin liefern. In Wasser löst es sich nicht, leicht dagegen in Aether, Alkohol und Benzol, die anfangs farblose Lösung färbt sich an der Luft namentlich beim Kochen bald gelb und enthält Azotoluol; mit Säuren versetzt wird sie sofort roth und scheidet bald Azotoluol ab, während ein Toluidinsalz gelöst bleibt, auch durch Essigsäure, Weinsäure und Oxalsäure findet diese Umwandlung allmählich statt. Dagegen wird durch schweflige Säure das Hydrazotoluol in die isomere dem Benzidin entsprechende Verbindung übergeführt.

4. Tolidin.

Während das Hydrazobenzol auf Zusatz einer Säure sehr leicht in ein Benzidinsalz sich verwandelt, gelingt es nicht auf dieselbe Weise aus dem Hydrazotoluol die entsprechende Base, das Tolidin, zu erhalten, da sich das Hydrazotoluol in Azotoluol und Toluidin spaltet; nur durch schweflige Säure wird diese Umwandlung vollzogen.

Eine in gelinder Wärme hergestellte Lösung von Hydrazotoluol in Alkohol wurde mit schwefliger Säure gesättigt. Aus der nun röthlich gefärbten Flüssigkeit schied sich nach Zusatz von Wasser einiges Azotoluol ab, worauf, nachdem durch weiteren Wasserzusatz keine Trübung mehr bewirkt ward, die erwärmte Flüssigkeit filtrirt wurde. Durch Ammoniak wurde im Filtrat die Base abgeschieden und nach dem Auswaschen mit Wasser möglichst schnell getrocknet. Die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}N_2$ ergibt sich aus folgender Analyse:

0,3115 gaben	0,9011 Kohlensäure	
" "	0,2181 Wasser.	
	Theorie	Versuch
	$C_{14} = 79,24$	78,87
	$H_{16} = 7,54$	7,77
	$N_2 = 13,22$	
	100,00.	

Das Tolidin bildet dünne geruchlose Krystallblättchen, die anfangs farblos sind, beim Trocknen aber sich bald gelb oder bräunlich färben. Es schmilzt bei 103° und färbt sich dabei braun. In heissem Wasser löst es sich und krystallisirt nach dem Erkalten in farblosen Blättchen, leichter ist es in Alkohol und Aether löslich; nach einiger Zeit wird die Lösung roth. Von Säuren wird es sofort gelöst, die schwach röthliche Lösung wird nach kurzer Zeit besonders beim Erhitzen dunkelroth. Die Salze sind meist röthlich gefärbt, das schwefelsaure krystallisirt in Nadeln, das salzsaure in Tafeln; das pikrinsaure Salz bildet glänzende rothgelbe Nadeln. In einer Lösung des salzsauren Tolidins entsteht durch Platinchlorid ein dunkelrother Niederschlag.

158. Friedr. Mohr: Ueber die Basicität der Säuren.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Als man anfang die Salze der verschiedenen Säuren zu untersuchen, bemerkte man bald, dass die meisten Säuren mit derselben Base verschiedene Salze bildeten, und registrierte einfach diese That-sachen, ohne darauf ein System zu gründen. Da man eine ganze Reihe sogenannter neutraler Salze, wie schwefelsaures, salpetersaures Kali, Natron, Kalk, Baryt u. s. w. in Händen hatte, so ermittelte man die Mengen der Säuren und Basen, welche darin enthalten waren, und nannte diese Mengen Atome oder Aequivalente. Man bemerkte eben-falls, dass die Eigenschaft, mehrere Salze zu bilden, nicht allein in der Säure lag, sondern auch in der Base; so bildete Schwefelsäure mit Kali und Natron zwei Salze, ein neutrales und saures, aber mit Kalk, Baryt, Bleioxyd u. a. nur ein Salz, und zwar nur das dem neu-tralen Kalisalze entsprechende.

Andere Säuren bildeten drei Reihen Salze, oder wenigstens einige Salze aus der dritten Reihe, wie Kleesäure, welche einfach, doppelt und dreifach kleesaures Kali gab. Erst später trat ein Ereigniss ein, welches in dieser Sache nöthigte, eine bestimmte Stellung anzunehmen.

Berzelius entdeckte, dass das wasserleere citronensaure Silberoxyd stärker erhitzt noch $\frac{1}{3}$ Atom Wasser abgab, über dessen Ursprung man sich keine Rechenschaft geben konnte. Es stellten sich zwei Möglichkeiten dar: entweder war das Wasser aus Sauerstoff des Silberoxydes und Wasserstoff der Säure entstanden oder es stammte ganz von den Bestandtheilen der Säure ab. Beim Silberoxyd war die erste Annahme wahrscheinlicher, bei den Salzen mit Kali, Baryt oder Natron als Grundlage, wo dieselbe Ausscheidung von $\frac{1}{3}$ Atom Wasser statt-fand, war die zweite Annahme annehmlicher, weil man Baryt und Natron nicht unter diesen Umständen ihres Sauerstoffs berauben zu können glaubte. Da aber $\frac{1}{3}$ Atom nicht nach den Grundsätzen der Atomtheorie gedacht werden konnte, so verdreifachte man die Formel der Säure und zog 1 ganzes Atom Wasser ab. Aus $3C_4H_2O_4 - HO^*)$ wurde $C_{12}H_5O_{11}$, und dies nannte man nun das Atom der Säure, welche natürlich 3 Atome Basis erforderte, und so stellte sich der Begriff einer mehrbasischen Säure fest. Die Citronensäure wurde nun dreibasisch, und man stellte den allgemeinen Satz auf:

Eine zwei- oder dreibasige Säure ist eine solche, deren einfaches Atom 2 oder 3 Atome Basis zu einem neutralen Salze sättigt.

Diese Bedingung trat ein, wenn sich eine oder mehrere der Atom-anzahlen in der Säure durch die Anzahl der Atome der Basis nicht ohne Rest dividiren liess.

*) C = 6; O = 8.

Das war bei der obigen Formel der Citronensäure der Fall, wo die beiden Primzahlen 5 und 11 überhaupt keine Division, also auch nicht durch 3. zulassen. Nun werden aber in den neueren Lehrbüchern der Chemie eine Menge Säuren als zwei- und dreibasisch aufgeführt, worin dieser Bedingung nicht genügt ist, sondern worin sich die Atomzahlen der einzelnen Elemente sämtlich durch 2 oder 3 dividiren lassen. Daraus geht aber hervor, dass diese Säuren sämtlich einbasisch sind, wenn sie der Bedingung genügen, dass man die der Analyse entsprechende Formel mit ganzen Atomzahlen für 1 Atom Basis aufstellen kann.

Es herrscht nun über diesen Gegenstand in der Wissenschaft gar kein bestimmter Grundsatz, wonach man die Basicität einer Säure feststellt. Dies hat sehr grosse Nachtheile, sowohl für den Lernenden als den Lehrenden. Der erste wird veranlasst etwas zu glauben, wovon ihm kein vernünftiger Grund angegeben wird, und der Lehrer muss etwas vortragen, wovon er keinen vernünftigen Grund angeben kann. Es ist nun von Interesse, dieser Sache auf den Grund zu gehen und die Berechtigung vieler mehrbasischen Säuren genauer zu prüfen.

Die Dreibasischkeit der Citronensäure war der Ausgangspunkt der ganzen Lehre, welche von Liebig in seiner berühmten Arbeit über die Constitution der organischen Säuren (dessen Annalen Bd. 26, S. 113) grosse Ausdehnung erhielt.

Liebig fand bei dem Brechweinstein eine ähnliche Erscheinung, wie bei dem citronensauren Silberoxyd. Das krystallisirte Salz enthält 1 Atom Wasser, welches bei 100° entweicht, und es wird dann durch die empirische Formel $2(C_4H_2O_5)KO, SbO_3$ ausgedrückt. Wird dies Salz bis an 250° erhitzt, so scheiden sich noch 2 Atome Wasser aus, von denen es ebenfalls fraglich ist, ob sie ihren Sauerstoff aus dem Antimonoxyde oder aus der Weinsäure selbst haben. Diese Frage kann praktisch nicht gelöst werden, und wir bleiben in der Alternative, ob wir den bei 250° getrockneten Brechweinstein für $C_8H_2O_{10}, KO, SbO$ oder $C_8H_2O_8, KO, SbO_3$ halten sollen. Bei der Citronensäure hat man das ausgeschiedene Wasser von der Säure allein genommen, weil die Erd- und Alkalisalze denselben Verlust zeigten. Will man bei der Weinsäure consequent verfahren, so muss man $C_8H_2O_8$ für 1 oder 2 Atome wasserleere Säure erklären. Da sich aber alle Atomzahlen durch 2 dividiren lassen, und noch 2 Atome Basis vorhanden sind, so würde C_4HO_4 das Atom der wasserleeren Weinsäure darstellen. Das ging aber durchaus nicht, weil damit die Analysen aller weinsauren Salze nicht stimmten, und weil der Brechweinstein das einzige Salz ist, welches bei höherer Temperatur eine solche Abscheidung von Wasser zeigte. Der bei 250° getrocknete Brechweinstein nimmt aber in Wasser sein verlorenes Wasser wieder

auf und zeigt dann nicht mehr die geringste Verschiedenheit von demjenigen, welcher nicht dieser Behandlung unterworfen war. Darum sagt auch Liebig mit Recht (l. c. S. 157): „Der Brechweinstein tritt (bei 250°) aus der Reihe der weinsauren Salze gewöhnlich aus und kann keine Weinsäure mehr enthalten“. Dadurch geschah es, dass man genöthigt war, der Weinsäure ihre frühere Formel $C_4H_2O_5$ zu lassen, und man hatte nur die Wahl, die im Brechweinstein vorhandene Menge $C_8H_4O_{10}$ für 1 Atom oder 2 Atome zu halten, und hier macht man den Fehler, diese Menge für 1 Atom zu erklären. Man hatte 2 Atome Basis, nämlich KO und SbO_3 , und da sich alle Zahlen der Formel $C_8H_4O_{10}$ durch 2 dividiren liessen, so musste nothwendig $C_4H_2O_5$ auf 1 Atom Basis kommen. Demnach ist die Weinsäure mit der letzten Formel ebenfalls eine einbasische Säure, und das neutrale Kalisalz ist $C_4H_2O_5$, KO und nicht $C_8H_4O_{10}$, 2KO. Lassen wir den Grundsatz fallen, dass man das für 1 Atom Säure nimmt, was sich mit 1 Atom Base verbindet, so hat die Construction der Salze nach Obigem gar keine Grenze, und man könnte die Weinsäure ebenso gut vierbasisch nennen, wo dann das Kalisalz $C_{16}H_8O_{20}$, 4KO würde, was mit der Analyse ebenso gut übereinstimmt, wie die kleinste Formel.

Bei der Weinsäure betrug die Differenz der Theorie gegen die Analyse 1 At. Wasser auf $C_4H_2O_4$, dagegen bei der Citronensäure nur 1 At. Wasser auf 3 At. Säure, also die Abweichung von der Analyse viel weniger und daher erklärt es sich, dass bei der Citronensäure der falsche Schluss aus der Theorie nicht so scharf gegen die Analyse abstach. Aber mit demselben Rechte, womit man den bei 250° getrockneten Brechweinstein aus der Reihe der weinsauren Salze ausstrich, musste man auch annehmen, dass die bei 200° getrockneten citronensauren Salze keine Citronensäure mehr enthielten, und dann nicht $C_{12}H_6O_{11}$ die wasserleere Säure sei, sondern $C_{12}H_6O_{12}$, welches nichts anderes ist als 3 At. Citronensäure der älteren Formel $C_4H_2O_4$. Da man aber hier auch 3 Atome Basis hatte und sich alle Atomzahlen wieder durch 3 dividiren liessen, was vorher nicht der Fall war, so folgte einfach, dass die Citronensäure wieder in die Reihe der einbasischen Säuren mit der Formel $C_4H_2O_4$ einrücken musste, und dass nun kein Grund mehr vorhanden war, die im ganzen wunderbare Formel $C_{12}H_6O_{11}$ beizubehalten, um so weniger, als man damit ein ganz anderes Verfahren, wie bei der Weinsäure eingeschlagen hatte.

Es lässt sich nun auch aus den vorhandenen Analysen nachweisen, dass die Formel $C_{12}H_6O_{11}$ falsch ist, und mit den Analysen, woraus doch allein die Formel abgeleitet werden konnte, gar nicht stimmt. Bei den weinsauren Salzen herrscht vollkommene Uebereinstimmung mit der Analyse, weil durch die Annahme der Weinsäure als zweibasisch zwar ein Irrthum, aber kein Fehler in die Formel gebracht wird; bei

den citronensauren Salzen fehlt aber wirklich 1 At. Wasser in 3 At. Säure, und das kann nur auf dem Wege des Versuches entschieden werden.

Zuerst haben wir hier die Arbeit von Hrn. Berzelius (Poggend. Annal. 27, 281) über die Zusammensetzung der Citronensäure, welche allein schon Material genug darbietet, und durch ihre Zuverlässigkeit, wie Alles, was aus den Händen dieses Herrn kam, die höchste Bedeutung hat; dann die oben citirte Arbeit von Hrn. Liebig, ferner von den HH. Dumas und Piria in den Annal. der Chem. u. Pharm. 44, 66; sodann eine sehr gute Arbeit von Heldt in den Annal. der Chem. u. Pharm. 47, 157, welche ungemein viel Zahlenresultate giebt. Hr. Heldt nimmt im allgemeinen die neuere Formel $C_{12}H_5O_{11}$ an, ist aber doch vorurtheilsfrei genug, an vielen Stellen die Uebereinstimmung der Analyse mit der älteren Formel anzuerkennen. Eine noch jüngere Arbeit von Hrn. Kämmerer aus dem Jahre 1868 (Annal. der Chem. u. Pharm. 148, 294) bietet wenig Stoff dar, da sie unter dem vorwaltenden Einflusse des Bestrebens geschrieben ist, die Thatsachen mit der „neueren Schreibweise“ in Einklang zu bringen. Was er über die Constitution der Säure selbst sagt, läuft auf die unglückliche „Lagerung der Atome“ hinaus, wovon Hr. Kämmerer doch nichts weiss, und endigt mit bildlichen Darstellungen, die an Rosenkränze und Eierkronen erinnern.

Bei der kritischen Sichtung des Materials können wir uns lediglich an die Resultate der Analysen halten, woraus die jetzt geltenden Formeln abgeleitet sein mussten. Zunächst ist unbestritten, dass die Citronensäure in allen Verbindungen, die nicht bei 200° sondern bei 100° ausgetrocknet sind, die Formel $C_4H_2O_4$ im wasserleeren Zustande besitzt, dass die neuere Formel, welche 3 Atome Citronensäure als das Hydrat von $C_{12}H_5O_{11}$ betrachtet, aus der kleineren Formel entstanden ist, und in vielen Fällen wird der Widerspruch der Analyse mit der Formel dadurch verdeckt, dass man 1 Atom Wasser mehr im Wassergehalt ersetzt. Es wird nur dann sichtbar, wenn eine Verbindung gar kein Wasser enthält, wo dann die Säure als $C_4H_2O_4$ und nicht als $C_4H1\frac{2}{3}O3\frac{2}{3}$ vorhanden ist. Hr. Berzelius hat die Verbrennungsanalyse mit citronensaurem Blei (Poggend. Annal. 27, 282 Anmerk.) vorgenommen. Dass man das Bleioxydsalz wasserleer darstellen könne, ist unzweifelhaft richtig. Er verbrannte 1 Grm. citronensaures Bleioxyd, welches 0,310 Grm. Säure enthielt. Die Kohlensäure wog 0,4361 Grm. und das Wasser 0,092 Grm.; darin ist enthalten (C=6) 0,1263 Grm. C (Berzelius berechnet nach dem damaligen Atomgewicht 0,12805 Grm.) und 0,0102 Grm. Wasserstoff.

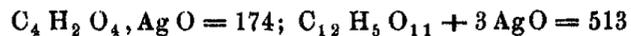
	Gefunden	Berechnet nach	
		$C_4H_2O_4$	$C_{12}H_5O_{11}$
4 At. C = 24	40,74%	41,38	43,64
2 At. H = 2	3,30%	3,45	3,03

Hier hat die neuere Formel entschieden die geringste Uebereinstimmung, indem 2,9% Kohlenstoff zu viel vorhanden sind. Dies ist natürlich, wenn H und O zu wenig angenommen werden. Im Handwörterbuch der Chemie II, 94 heisst es, dass die Formel $C_4H_2O_4$ kaum mehr Anklang fände, und dass sie zum Theil durch die Versuche von Hrn. Berzelius selbst als unstatthaft erwiesen sei.

Dies ist ein vollständiger Irrthum, wie obige Berechnung zeigt, und der Anklang der Thatsachen fehlt. Die neue Formel hat nahezu 3% Kohlenstoff zu viel, während die Abweichung in der älteren Formel nur 0,64% beträgt. Ebenso ist im Wasserstoffgehalt die Abweichung in der älteren Formel 0,19, in der neueren 0,27%.

Ferner heisst es an jener Stelle im Handwörterbuch S. 106: „Es ist Thatsache, dass viele trockne citronensaure Salze der organischen Körper $C_{12}H_5O_{11}$ und nicht $3C_4H_2O_4$ enthalten.“ Dies ist ein falscher Ausdruck, denn diese Salze sind ebensowenig citronensaure Salze, als der bei 250° getrocknete Brechweinstein ein weinsaures Salz ist, aber beide werden es wieder durch Aufnahme des verlorenen Wassers.

Wir gehen nun zum citronensauren Silberoxyd über, das eigentlich der Ausgangspunkt der ganzen Lehre von den mehrbasischen Säuren ist.



Analysirt von Liebig (Annal. 26, 118).

Er erhielt im Mittel 62,98% Silber, berechnet nach der kleinen Formel zu 62,07%.

	Gefunden (Liebig)	Berechnet nach	
		$C_4H_2O_4$	$C_{12}H_5O_{11}$
C = 13,94	13,99	13,8	14,03
H = 0,979	0,98	1,15	0,974
Ag = 62,98	63,02	62,07	63,11

Es wird nun die Formel $C_{12}H_5O_{11}, 3AgO$ als die richtige aufgestellt, weil man nach der Formel, welche man der Citronensäure bis jetzt nachwies, 61,93% Silber (nach dem jetzigen Atomgewicht 62,07) hätte erhalten müssen, und ebenso 10,3% Wasser, während man nur 8,52% erhielt. Ich muss nun hier bemerken, dass Liebig auf S. 118 ausdrücklich ein bei 100° getrocknetes citronensaures Silber, welches bei 120° nichts an Gewicht verlor, analysirte. Nun steht es aber doch fest, dass das bei 100° getrocknete citronensaure Silberoxyd bei 200 bis 220° noch $\frac{1}{2}$ At. Wasser verliert. Woher soll aber dieses Wasser kommen, wenn schon die bei 100° getrocknete Verbindung die Säure $C_{12}H_5O_{11}$ enthält? Hier steckt der Fehler. Man hat die dem bei 200° getrockneten, citronensauren Silberoxyd zukommende Zusammensetzung dem bei 100° getrockneten zugeschrieben und wenn es also dann bei 100° die Formel $C_{12}H_5O_{11}$ haben soll, so muss

es bei 200° getrocknet, die Formel $C_{12}H_4O_{10}$ bekommen, die aber nicht existirt, und wofür auch keine einzige Thatsache spricht. Ist aber erst das bei 200° getrocknete Salz $C_{12}H_5O_{11}, 3AgO$, was aber kein citronensaures Salz mehr ist, so muss das bei 100° getrocknete $C_{12}H_6O_{12}$ oder $3C_4H_2O_4$ sein. Wir finden also hier an der Wiege der ganzen Lehre einen Fehler, der im Bestreben, eine neue Theorie zu begründen, übersehen worden ist. Entweder ist das bei 100° getrocknete Salz $C_{12}H_6O_{12}, 3AgO$, oder man muss die Thatsache in Abrede stellen, dass es bei 200° noch 1 At. Wasser verliert. Das ist aber geradezu unmöglich, denn diese Thatsache steht durch die übereinstimmenden Versuche von Berzelius, Pelouze, Dumas und Piria, Liebig, Heldt u. A. fest. Es stellt sich nun noch die Frage dar, ob das bei 200° weggehende Atom Wasser schon bei 100° als solches vorhanden war, oder ob es aus den Bestandtheilen der Säure entstanden sei. Letztere Ansicht ist unbedenklich die richtige, denn ein im Wasser unlösliches Salz kann keine so grosse Bindungskraft für Wasser haben, dass dies nicht bei 120° entweichen sollte. Auch hatte schon Pelouze (Annal. Chem. u. Pharm. 44, 65) eine Ansicht aufgestellt, dass das $\frac{1}{3}$ At. Wasser (oder 1 At. von 3 At. Säure) in den citronensauren Salzen als fertig gebildetes Wasser, als Krystallwasser anzunehmen sei, und Liebig bestreitet diese Ansicht auf das Bestimmteste an derselben Stelle. Es musste dann also dies Wasser aus den Bestandtheilen der Säure entstanden sein und daraus folgte nothwendig, dass die Säure, ehe sie dies $\frac{1}{3}$ At. Wasser verlor, $C_4H_2O_4$ sein musste.

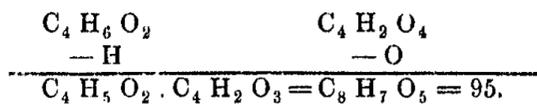
Einen ganz analogen Fall haben wir bei der Honigstein- oder Mellithsäure. Alle ihre Salze mit Erden und Alkalien haben die Zusammensetzung C_4HO_4, MO , und ebenso das Silbersalz C_4HO_4, AgO . Erhitzt man letzteres bis 180° , so verliert es noch 1 At. Wasser und es bleibt dann die wasserstofffreie Verbindung C_4O_4Ag übrig. Nahm man diese als wasserleeres honigsteinsaures Silberoxyd an, so musste sie C_4O_3, AgO geschrieben werden, und die wasserleere Säure war dann C_4O_3 , was aber entschieden unrichtig war, denn sonst müsste man in allen andern Salzen 1 At. Wasser annehmen, das auch durch erhöhte Temperatur nicht ausgetrieben werden konnte. Da aber das Silbersalz das einzige war, welches diesen Verlust zeigte, so konnte man nach diesem nicht alle anderen Salze construiren, sondern es war richtiger anzunehmen, dass das bei 180° getrocknete Silbersalz gar keine Honigsteinsäure mehr enthielt, wohl aber durch Aufnahme von 1 At. Wasser wieder in gemeines honigsteinsaures Silberoxyd überging.

Wöhler und Liebig (Poggend. Annal. 18, 161) kamen 1830 durch Verbrennen des Silber-Salzes auf die Formel C_4O_3 der wasserleeren Honigsteinsäure, weil dieses Salz beim Verbrennen keine Spur Wasser gab, also keinen Wasserstoff enthielt. Da aber hier nicht

gesagt war, dass das Salz bei hoher Temperatur getrocknet war, so konnte man glauben, dass dies von einem bei 100° getrockneten Salze gelte. Später (1836) berichtete Liebig selbst diesen Umstand (dessen Annal. 19,252) und stellte fest, dass das Salz bei 100° im Vacuum kein Wasser abgibt, wohl aber im Chlorzinkbade bei 180°, wo dann erst die Verbindung C_4O_4Ag oder C_4O_3, AgO übrig blieb, welche sich durch eine dem Chlorsilber ähnliche Farbe von dem ersten unterschied. Von anderen wasserleeren Salzen dieser Säure liegen keine Analysen vor, nur bemerkt Schwarz (Annal. Chem. u. Pharm. 66, 48) dass das Barytsalz bei 330° noch ein Atom Wasser abgibt, sich also ähnlich der Citronensäure verhalte. Wir sehen also, dass bei der Weinsäure und Honigsteinsäure der erste Schritt zum Irrthum wieder rückgängig wurde, bei der Citronensäure aber verblieb.

Den schönsten Beleg für die Zusammensetzung der Citronensäure giebt der Aethyläther derselben.

Er entsteht, wenn aus 1 At. Alkohol und 1 At. wasserleerer Säure 1 At. Wasser austritt, wovon der Alkohol den Wasserstoff, die Säure den Sauerstoff beisteuert.



Darnach ist

	Gefunden			Dumas neue Formel
	Heldt	Malaguti		
C = 50,52%	50,65	50,95	51,16	52,18
H = 7,36%	7,40	7,29	7,30	7,24
O = 42,12%	41,95	41,76	41,64	40,58
100	100	100	100	100

Die Analyse von Heldt stimmt genau mit der alten kleinen Formel, während die neue Formel $2\frac{2}{3}$ Kohlenstoff zu viel und $1\frac{1}{3}$ Sauerstoff zu wenig hat. Um die Uebereinstimmung mit der Analyse zu bewirken, fügt Heldt der neuen Formel 1 At. Wasser bei und schreibt $C_{12}H_5O_{11}, 3AeO, Aq.$ Bis jetzt ist es unerhört, dass ein Aether Wasser in chemischer Bindung enthält; da aber das Wasser wegen der Analyse nicht entbehrt werden kann, so folgt, dass es zur Säure gehört. Die Formel wird dann $C_{12}H_6O_{12}, 3AeO$ oder $C_4H_2O_4, AeO$, was empirisch mit $C_8H_7O_5$ übereinkommt. Der Aether ist deshalb zu dieser Entscheidung so geeignet, weil er ein kleines Atomgewicht hat, weil er keine unorganischen Körper und kein Wasser enthält. Da sich überhaupt der Streit nur um das $\frac{1}{3}$ Atom Wasser dreht, welches die neuere Formel weniger als die ältere enthält, so wird dieser Punkt um so mehr in die Augen fallen, als keine fremden Stoffe vorhanden sind.

Ganz ähnliche Resultate hat das citronensaure Natron ergeben, worüber Analysen von Berzelius (Poggend. Annal. 27, 292) und von Heldt (Annal. Chem. u. Pharm. 47, 163) vorliegen. Nach Berzelius besteht das kryst. Salz aus $C_4 H_2 O_4, Na O, 3 Aq = 116$. Von den 3 At. Wasser gehen 2 bei 100° weg und bei 200° noch fernere $1\frac{1}{2}$ At., wovon das $\frac{1}{2}$ At. aus den Bestandtheilen der Säure entstanden ist. Das bei 100° getrocknete Salz von der Formel $C_4 H_2 O_4, Na O Aq$ hat in 4 Versuchen bei 200° 12,12; 12,30; 12,38. und 12,5 $\frac{1}{2}$ verloren. Das Salz mit dem Atomgewicht 98 enthält aber nur $\frac{9 \cdot 100}{98} = 9,19\frac{1}{2}$ Wasser.

Im Mittel sind also mehr entwickelt worden, als vorhanden war, 3,1 pCt., welches $\frac{1}{3}$ von 9,19 ist. Als dies Salz wieder in Wasser gelöst und bei 109° eingetrocknet wurde, kam genau das erste Gewicht des bei 100° getrockneten Salzes heraus; es hatte also nicht nur das $\frac{1}{3}$ Atom, sondern auch das ganze Atom Wasser wieder aufgenommen. Natürlich war in dem bei 200° getrockneten Salze keine Citronensäure mehr vorhanden, sondern 1 Atom minus $\frac{1}{3}$ Atom Wasser, oder 3 Atome minus 1 Atom Wasser d. h. $C_{12} H_5 O_{11}$, und auch hier wurde der Fehler gemacht, dass man das für Citronensäure nahm, was keine mehr war. Heldt giebt dem citronensauren Natron die Formel $C_{12} H_5 O_{11}, 3 Na O, 11 Aq$. Er erhielt von 1,215 Gramm des lufttrockenen Salzes einen Verlust bei hoher Temperatur von 0,312 Gramm, den er fälschlich zu 27,67 pCt. berechnet, während $\frac{0,312 \cdot 100}{1,215}$ nur 25,67 pCt. beträgt. Durch diesen Fehler war er veranlasst, 11 At. Wasser anzunehmen. Berechnen wir aber, dass das wasserhaltige Salz mit dem Atomgewicht = 116 $3\frac{1}{2}$ Atome oder 30 pCt. Wasser verliert, so ergibt dies $\frac{30 \cdot 100}{116} = 25,85$ pCt., welches mit dem richtig berechneten Resultate von Heldt's Versuch sehr genau stimmt. Es ist also hier ein Rechnungsfehler aufgedeckt, der lange der Formel $C_{12} H_5 O_{11}$ als Stütze gedient hat.

Dem citronensauren Baryt giebt Heldt die Formel $C_{12} H_5 O_{11}, 3 Ba O, 7 Aq$. Legt man davon ein Atom Wasser der Säure zu, so entsteht die viel einfachere und wahrscheinlichere Formel $C_4 H_2 O_4, Ba O, 2 Aq$. Das lufttrockene Salz verlor bei 100° 12 pCt.; die Berechnung nach der letzten Formel erfordert 11,9 pCt. Berzelius (Pogg. 27, 296) trocknete den wasserhaltigen citronensauren Baryt bei 16° über Schwefelsäure. 1,539 Gramm verloren 0,184 Gramm = 11,9 pCt., wie oben. Es sind dies die 2 Atome Wasser und das Salz ist nun wasserleer. Bei fernerem Erhitzen verlor es noch 0,030 Gramm; diese 0,030 Gramm machen genau $\frac{1}{3}$ von dem zuerst über Schwefelsäure oder bei 100° entwichenen Wasser. Die 2 Atome

Wasser betragen für 1,539 Gramm Salz 0,181 Gramm, und sechsmal 0,030 macht gerade 0,180 Gramm. $\frac{1}{2}$ von 2 Atomen Wasser ist aber $\frac{1}{2}$ Atom Wasser. Es verhält sich also das Barytsalz wie das Natronsalz, und nimmt, auch in Wasser gebracht und wieder bis 100^o getrocknet, das $\frac{1}{2}$ Atom Wasser wieder auf.

Diese Fälle liessen sich aus den vorhandenen Analysen noch vermehren, allein die vorgebrachten genügen, um zu zeigen, dass alle Beweise, welche man von der Citronensäure für die Lehre der mehrbasischen Säuren entnommen hat, auf Irrthum, auf Rechenfehlern und Inconsequenz beruhen. Der Irrthum war, dass man eine durch innere Verbrennung um eine gewisse Menge Wasser verminderte Säure für die wasserleere hielt; die Inconsequenz, dass man Weinsäure, Mellithsäure nicht mit dieser Verminderung aufstellte, sondern nach den Resultaten der Verbrennungsanalysen.

Da das Silberoxyd so leicht seinen Sauerstoff abgibt, so sollte man gerade die Silbersalze der organischen Säuren nur mit der grössten Vorsicht zur Bestimmung der wasserleeren Säure anwenden, denn bei dem honigsteinsäuren Salze veranlasste es Liebig zu dem Irrthum, dass die Säure frei von Wasserstoff sei, was er jedoch selbst später auffand und verbesserte; bei der Citronensäure war es der Ausgangspunkt einer Lehre, die in ihren Grundlagen falsch war und jetzt mit einer Unmasse falscher Formeln durch alle Lehrbücher läuft. Die Citronensäure ist also ganz einfach eine einbasische Säure mit der Formel $C_4H_2O_4$ im wasserleeren Zustande, die Weinsäure mit $C_4H_2O_5$, die Honigsteinsäure mit C_4HO_4 .

Werfen wir nun noch einen Blick auf die Formeln, welche die neuere Chemie der Citronensäure giebt, so finden wir bei Butlerow (Deutsche Uebersetzung S. 388) die Citronensäure als $C_6H_8O_7$, und bei Kämmerer (Ann. Chem. Pharm. 148, 295) $C_6H_5O_7$.

Diese Formeln sind einfach Unwahrheiten.

Verwandeln wir diese Formeln in die hier angewendeten Atomgewichte mit $C=6$ und $O=8$, so ist die Citronensäure nach Butlerow $C_{12}H_8O_{14}$ d. h. wasserleere Citronensäure + 3 Atome Wasser = $C_{12}H_5O_{11}$, 3 Aq. Ein solches Hydrat existirt aber gar nicht. Die gewöhnliche Säure ist $3C_4H_2O_4$, 4 Aq. Dass man das durch Basen austreibbare Wasser nicht getrennt aufführt, ist geradezu ein Fehler der Methode, denn woran will man der Formel $C_{12}H_8O_{14}$ ansehen, dass gerade nur 3 Atome Wasser und nicht auch bis zu 8 Atomen vertreten werden können.

Die Formel von Kämmerer würde in unsere Atomgewichte übertragen $C_{12}H_5O_{14}$ lauten. Hier stecken nun die 3 Atome Sauerstoff, welche die Basis mitbringt, schon drin. Das existirt aber gar nicht, und ist einfach eine Unwahrheit. Es ist auffallend, welche Mühe sich die Herren geben, die fürchten verstanden zu werden, ihre

Gedanken zu verbergen. Wenn wir auch diese 3 Atome Sauerstoff abziehen, so ist die Formel doch falsch, wenn nicht das bei 100° getrocknete Silbersalz die Säure $C_{12}H_5O_{11}$ enthält, was aber unmöglich ist, weil diese Zersetzung erst bei 200° eintritt.

Es folgt nun die Frage, ob es überhaupt mehrbasische Säuren giebt und welche, so wie nach welchen Grundsätzen die Basicität einer Säure zu beurtheilen und festzustellen ist. Liebig hat in seiner ersten Arbeit (l. c. S. 138) neun organische Säuren aufgeführt, bei denen die gewöhnliche Vorstellung, dass dasjenige das Atom der Säure vorstelle, was sich mit 1 Atom einer Basis verbinde, eine Ausnahme mache, und diese sind nach ihm Meconsäure, Komensäure, Citronensäure, Pyrocitronensäure (später Aconitsäure genannt), Cyanursäure, Asparaginsäure, Gallussäure, Gerbsäure, Weinsäure. Auf alle diese Säuren passt der Begriff mehrbasisch nicht, weil die Formel derjenigen Menge Säure, die sich mit 1 Atom Basis verbindet, mit ganzen Atomzahlen geschrieben werden kann. Um hier einigermaßen zu einer bestimmten Norm zu gelangen, muss doch wohl ein Grundsatz aufgestellt werden, wonach man die Mehrbasigkeit einer Säure feststellen zu können glaubt. Die Principienlosigkeit der Lehrbücher bringt es nothwendig mit sich, dass dieselbe Säure von verschiedenen Autoren für ganz verschieden in ihrer Basicität angesehen wird, und es entstehen daraus Auswüchse, dass wir schon 6basische Säuren haben, und vielleicht bald auch 12basische Säuren haben werden.

Die gewöhnliche Erklärung geht darauf hin, dass eine Säure ebensovielbasisch ist, als sich Wasserstoffatome in ihr durch Metalle vertreten lassen.

Die organischen Säuren bilden mit Wasser krystallinische Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen, und in der Regel nehmen sie soviel Atome Wasser auf als auch Atome von basischen Oxyden. Die wasserhaltigen Säuren sind also von den wasserleeren Salzen mit festen Basen in nichts verschieden, als dass sie Wasser, welches eine sehr schwache Basis ist, statt eines Oxydes enthalten. Man hat nun den Fehler gemacht, dass man dieses Wasser den Bestandtheilen der Säure hinzufügte, während es nur eine Verbindung ist und in vielen Fällen durch einfaches Erhitzen, in allen aber durch eine Basis ausgetrieben werden kann. Da wir durch die mechanische Theorie der Affinität den Grund kennen, warum Wasser in seiner Hydratur nicht mehr die Eigenschaften des freien Wassers hat, weil es bei einer Verbindung unter Wärmeausscheidung an Spannung und Flüchtigkeit verloren hat, so müssen wir in allen Verbindungen Wasser als fertig ansehen, wo es durch einen andern Körper noch einmal unter Freiwerden von Wärme ausgeschieden werden kann. Zersetzung findet statt, wenn der dritte Körper mit einem der Bestandtheile mehr Wasser erzeugt, als dieser bei einer Verbindung mit dem andern erzeugt hat;

oder concret: Schwefelsäure treibt Kohlensäure aus, weil Schwefelsäure mit der Basis mehr Wärme entwickelt als Kohlensäure mit derselben Basis; oder: Kali fällt Bittererde aus neutralen Salzen, weil etc. Wir müssen also auch annehmen, dass, wenn eine Basis aus einem Säurehydrat Wasser ausscheidet, nicht Wasserstoff durch ein Metall, sondern Wasser durch ein Oxyd ersetzt werde.

Es ist unmöglich anzunehmen, dass in diesem Falle Wasser und Kali ihren Sauerstoffgehalt austauschen, sondern das Wasser nimmt seinen eignen Sauerstoff mit, und das Kali bringt seinen eignen. Nun ist aber auch bekannt, dass sich die Säuren der verschiedenen Basen ganz ungleich verhalten, und gerade die organischen am meisten; die Citronensäure bildet mit Natron ganz andere Verbindungen, wie mit Baryt und mit Blei. Es ist also ganz unberechtigt, wenn man die Basicität einer Säure nach einer einzigen Basis feststellen will, und das geschieht jedesmal, wenn man bestimmt, wie viele Atome Wasser durch ein Oxyd abgeschieden werden, denn das Wasser ist der Säure gegenüber eine schwache Basis. Es ist möglich und kommt auch vor, dass eine Säure mehrere Hydrate hat und eine ganz andere Anzahl von Wasseratomen als Atome Basis in einem Salze. Es folgt daraus, dass man die Basicität einer Säure nur durch die Analyse ihrer Salze, und zwar für jede Basis besonders, bestimmen muss, und nicht auf das Hydrat gründen soll, was zwar in vielen Fällen angeht, aber keinen inneren Grund hat.

Die Kleesäure ist eine einbasische Säure, weil sich die Menge, welche sich mit 1 At. Basis verbindet, durch die ganzen Zahlen C_2O_3 ausdrücken lässt. Sie hat eine krystallisirte Form mit 3 At. Wasser ($C_2O_3, 3Aq$) und diese 3 At. Wasser lassen sich durch 1 At. Bleioxyd, Kalk, Kali etc. austreiben, dagegen hat sie keine Salze mit 3 At. Basis, und das ist der Fall, den wir oben erwähnt haben. Die Citronensäure als einbasische Säure hat mindestens zwei Hydrate, wenn nicht drei, und 1 At. Basis treibt aus allen ungleiche Mengen Wasser, aber die ganze Menge desselben aus. Wenn in den Säurehydraten durch Sättigung mit einer Basis Wasserstoff durch ein Metall (z. B. Kalium) ersetzt würde, so muss man auch den Versuch zugeben, dass man ein Säurehydrat mit Kalium behandle. Man bringe aber Essigsäurehydrat mit Kalium zusammen und man wird finden, dass mehr als ein Atom Wasserstoff ausgeschieden wird, dass also auch mehr Atome Wasserstoff durch Kalium als vertretbar angenommen werden müssen; dagegen kann durch Bleioxyd oder Kali nur 1 At. Wasser abgeschieden werden. Es ist deshalb die landläufige Ansicht, dass die Metalle blos den Wasserstoff eliminirten, ganz ohne Grund und unhaltbar.

Uebersieht man unter diesen Gesichtspunkten die ganze Reihe der organischen Säuren, so findet sich keine einzige darunter, welche mit

Nothwendigkeit etwas anderes, als einbasisch ist. Verdoppelt oder verdreifacht man das Atom einer Säure, so muss sie auch 2 oder 3 At. Basis aufnehmen. Man hat sie dann zwei- und dreibasisch gemacht, aber sie ist es nicht. Wenn weinsaures Kali $C_4H_2O_5, KO$ ist, warum schreibt man es $2(C_4H_2O_5, KO)$ oder $C_8H_4O_{10}, 2KO$. Hier lassen sich alle Atomzahlen der Weinsäure durch 2 dividiren, weil man sie durch Multiplication erhalten hat. Wenn also überhaupt Grundsätze bei Beurtheilung der Basicität festgehalten werden können, so müssen es die folgenden sein:

- 1) Jeder Säure das möglichst kleinste Atomgewicht zu geben;
- 2) diejenige Menge Säure für das Atom zu halten, welche sich mit 1 At. Basis verbindet, wenn die Formel der Säure ganze Atomzahlen gestattet;
- 3) für mehrbasische Säuren nur diejenigen zu halten, bei denen sich die Atomzahlen der Säuren nicht ohne Brüche durch die Anzahl der Basisatome dividiren lassen.

Mehrbasische Säuren sind bis jetzt die *b* und *c* Phosphorsäure und die Arsensäure.

Wenn phosphorsaurer Kalk $PO_3, 3CaO$ ist, so kann man hier weder die Atome des Phosphors, noch des Sauerstoffs ohne Rest durch 3 dividiren, denn um die Phosphorsäure einbasisch zu machen, müsste man das Kalksalz $P\frac{1}{3}O\frac{1}{3}, CaO$ schreiben, was natürlich unzulässig ist. Ebenso ist arsensaurer Baryt $AsO_3, 3BaO$.

Die einzige bis jetzt bekannte zweibasische Säure ist die Pyrophosphorsäure, da von der Arsensäure keine Pyrosäure bekannt ist.

Es ist mir wohl bewusst, dass die obigen Entwicklungen sehr stark gegen die in der Wissenschaft jetzt geltenden Ansichten anlaufen, dass sie als ein Zurückgehen auf einen überwundenen Standpunkt angesehen und vielleicht mit Achselzucken werden aufgenommen werden. Wenn es gelingt, damit die obigen ins Feld geführten That-sachen zu beseitigen, so kann ich mich leicht dabei beruhigen.

159. J. König: Vorkommen und Elementarzusammensetzung des Pflanzenwachses.

(Eingegangen am 2. Juni.)

Hr. R. Radziszewski erwähnt (diese Berichte, 1869, 639), dass im Getreidestroh ein fester, weisser Körper, ein Wachs vorkomme.

Bei einer Arbeit über die Elementarzusammensetzung der Pflanzen-

fette, welche ich auf den Wunsch des Hrn. Dr. Dietrich unternahm, habe ich auch auf das Vorkommen von Wachs in denselben Rücksicht genommen und kann die Angaben von Hrn. R. Radziszewski vollständig bestätigen, will aber bemerken, dass ich dasselbe nicht bloß im Getreidestroh, sondern auch im Wiesen- (Gramineen-) und Kleeheu, sowie im Erbsenstroh vorgefunden habe, dass sein Vorkommen in jeder Pflanze sehr wahrscheinlich ist. Zur Darstellung des Wachses verfähre ich folgendermassen: Die sehr fein gemahlene Substanz wird in einem einfachen Apparat, welcher wohl zuerst von Hrn. Stohmann in Anwendung gebracht ist, mit Aether ausgezogen. Sie kommt in einen mit reiner Baumwolle verschlossenen Stechheber, der oben mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist und unten einen luftdicht schliessenden Kolben mit Aether trägt. Bei weniger voluminösen Substanzen ersetzt man den Heber durch eine unten ausgezogene Glasröhre. Der ganze Apparat hat eine schräge Lage. Der Aetherkolben wird im Wasserbade so lange erwärmt, bis aller Aether, dessen Volumen selbstredend grösser als das der Substanz sein muss, hinaufdestillirt ist. Alsdann nimmt man das Wasserbad weg und der Aether fliesst rasch in den sich abkühlenden Kolben zurück. Diese Procedur wird so lange fortgesetzt, bis alles Fett ausgezogen ist. Auf diese Weise kann man in kürzester Zeit — meistens genügt es den Aether 15 mal hinaufzudestilliren — einige 100 Grm. Substanz ohne Verlust an Aether extrahiren. Das chlorophyllhaltige Aetherextract wird durch Thierkohle entfärbt und der klare, überstehende Aether abfiltrirt. Zieht man die Thierkohle 6—8 mal mit derselben Menge Aether aus, so kann man sicher sein, dass gar kein Fett oder doch nur äusserst geringe Spuren darin zurückbleiben.

Zur Trennung des eigentlichen Fettes vom Wachs behandle ich die entchlorophyllte Masse mit heissem Alkohol. — Ich will bemerken, dass fast immer in dem kochenden absoluten Alkohol kleine Fettkügelchen herumschwimmen, welche sich nicht lösen. Die Menge war jedoch zu einer näheren Untersuchung eine zu geringe. — Beim Erkalten des Alkohols scheidet sich das Wachs in grossen Flöcken oder perlmutterartigen, glänzenden Schuppen aus. Diese sammelt man auf einem Filter, wäscht mit etwas kaltem Alkohol aus, löst sie dann wieder in Aether und verdampft beide Lösungen.

Nach mehreren Versuchen enthält das Gramineen- und Kleeheu 1.0—1.3 pCt. eigentliches Fett und 0.4—0.6 pCt. Wachs. Im Roggen- und Haferstroh fand ich ungefähr 0.5 wirkliches Fett und ebenso viel Wachs, während das Erbsenstroh fast nur Wachs zu enthalten scheint.

Die Trennung ist, wiewohl das Wachs nicht unlöslich in kaltem Alkohol, doch, wie die Elementaranalysen ausweisen, eine ziemlich glatte. Die Elementarzusammensetzung war nämlich folgende:

a. des in kaltem Alkohol löslichen Theiles:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
Gramineenheu No. 1	76.93	11.27	11.80
- No. 2	76.18	11.23	12.59
- No. 3	76.56	11.36	12.08
Kleeheu No. 1	77.09	13.01	9.90
No. 2	77.19	12.55	10.26
Roggenstroh	77.39	12.30	10.31
Haferstroh	78.60	12.39	9.01
Erbsenstroh	79.29	12.77	7.94

b. des in kaltem Alkohol schwerlöslichen Theiles:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
Wiesenheu No. 1	81.90	13.99	4.17
No. 2	81.50	13.47	5.03
Kleeheu	82.50	13.26	4.24
Roggenstroh	80.17	12.46	7.37
Haferstroh	83.54	13.85	2.61
Erbsenstroh	83.51	14.24	2.25

Die Zahlen für die elementare Zusammensetzung des in kaltem Alkohol löslichen Theiles der Pflanzenfette mit Ausnahme des von Erbsenstroh deuten unzweifelhaft auf reines, wirkliches Fett (Tristearin, Tripalmitin und Triolein hin. *)

Die nicht unbedeutende Verschiedenheit in der Elementarzusammensetzung des in kaltem Alkohol schwer löslichen Theiles der Pflanzenfette ist wohl zunächst durch die ungleiche Handhabung der nicht sehr exacten Trennungsmethode bedingt. Ausserdem glaube ich, dass wir es in dem Pflanzenwachs nicht mit einem Wachs, sondern mit wenigstens zwei zu thun haben, wovon das kohlenstoffärmere leichter in kaltem Alkohol löslich ist als das kohlenstoffreichere.

Als ich nämlich bei einem Ausnutzungsversuch von 2 Gramineenheusorten und Kleeheu durch Schafe, welcher an hiesiger Versuchstation durchgeführt wurde, das im Koth wieder zum Vorschein kommende entchlorophyllte Fett ebenfalls durch Alkohol zu trennen suchte, fand ich folgende elementare Zusammensetzung für beide Theile:

a. für den in kaltem Alkohol löslichen Theil:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
Koth von Wiesenheu No. 1	80.81	12.86	6.83
- - - No. 2	80.21	12.46	7.33
- - Kleeheu	79.53	12.43	8.04

*) Es verlangt

Tripalmitin	75.93 % C. und 12.16 % H.
Tristearin	76.85 % C. und 12.86 % H.
Triolein	77.88 % C. und 11.76 % H.

b. für den in kaltem Alkohol schwerlöslichen Theil:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
Koth von Wiesenheu No. 1	82.47	14.27	3.26
- - - - -	84.25	14.38	1.33*)
- - - - - No. 2	83.07	14.48	2.49
- - Kleeheu	82.74	13.65	3.61

Das eigentliche Fett kommt, wie wir sehen, im Koth nicht wieder zum Vorschein, es ist verdaut, während das Wachs, wie eine directe Berechnung ergab, sich vollständig der Verdauung entzieht.

Den niederen Kohlenstoffgehalt des durch kalten Alkohol gelösten Kothwachses könnte man vielleicht aus einer Verunreinigung mit thierischen Abscheidungsproducten wie den Gallenstoffen erklären. Ich bezweifle aber diese Verunreinigung. Eine Prüfung auf Stickstoff in der entchlorophyllten Masse gab ein negatives Resultat, und wir sehen, dass der Kohlenstoffgehalt des in kaltem Alkohol schwerlöslichen Theiles des verfütterten Heu's zwischen dem Kohlenstoffgehalt der beiden Theile des Kothwachses liegt.

Nach einer Bestimmung waren 56 Proc. des Kothwachses durch kalten Alkohol gelöst; berechne ich hiernach die Elementarzusammensetzung des ganzen Extracts, so erhalte ich 81.57 Proc. Kohlenstoff, welche Zahl genau mit der für die Zusammensetzung des in kaltem Alkohol schwerlöslichen Theiles vom Heufett übereinstimmt.

Das Wachs mit dem höchsten Kohlenstoffgehalt, der melissinartige Myricyläther $C_{60}H_{120}O$ verlangt 82.56 pCt. C. und 13.76 pCt. H., womit die Zahlen für die Zusammensetzung des Kleeheuwachses übereinstimmen.

Im Wiesenheu, Hafer- und Erbsenstroh scheint aber noch neben diesem ein kohlen- und wasserstoffreicherer Körper, vielleicht ein Kohlenwasserstoff oder noch ein höheres Glied in der Fettsäure-Reihe vorhanden zu sein. Ich erinnere nur daran, dass ein Kohlenwasserstoff C_8H_{16} 85.71 pCt. C. und 14.29 pCt. H. verlangen würde.

Ob diese Vermuthung richtig ist, muss ich dahingestellt sein lassen. Die geringe Menge Substanz, welche mir zu Gebote stand, erlaubte keine weitere Untersuchung, ausserdem verhindern mich andere Berufsarbeiten, dieselbe einstweilen weiter zu verfolgen.

Analytische Belege:

Verbrennung des

a. in kaltem Alkohol löslichen Theiles der Pflanzenfette:

	Ang. Substanz in Gramm	Kohlensäure in Gramm	Wasser in Gramm
Wiesenheu No. 1	0.2305	0.6503	0.2339
- No. 2	0.1661	0.4639	0.1679
- No. 3	0.1693	0.4750	0.1732

*) Zu dieser Verbrennung war der schwer lösliche Theil mehrmals mit kaltem Alkohol ausgewaschen.

		Ang. Substanz in Gramm	Kohlensäure in Gramm	Wasser in Gramm
Kleeheu	No. 1	0.1748	0.4938	0.2047
-	No. 2	0.1341	0.3796	0.1515
Roggenstroh		0.1690	0.4754	0.1795
Haferstroh		0.1793	0.5168	0.2000
Erbsenstroh		0.1592	0.4629	0.1827

b. in kaltem Alkohol schwer löslichen Theiles der Pflanzenfette.

		Ang. Substanz in Gramm	Kohlensäure in Gramm	Wasser in Gramm
Wiesenheu	No. 1	0.1404	0.4518	0.1894
-	No. 2	0.1135	0.3392	0.1376
Kleeheu		0.1775	0.5370	0.2116
Haferstroh		0.1805	0.5532	0.2250
Roggenstroh		0.1985	0.5836	0.2226
Erbsenstroh		0.1939	0.5938	0.2496

c. des durch kalten Alkohol gelösten Kothwachses.

		Ang. Substanz in Gramm	Kohlensäure in Gramm	Wasser in Gramm
Koth von Wiesenheu	No. 1	0.1877	0.5599	0.2086
- - -	No. 2	0.1574	0.4630	0.1766
- - Kleeheu		0.1251	0.3645	0.1400

d. des in kaltem Alkohol schwer löslichen Kothwachses.

		Ang. Substanz in Gramm	Kohlensäure in Gramm	Wasser in Gramm
Koth von Wiesenheu	No. 1 ^a	0.1656	0.5008	0.2128
- - -	No. 1 ^b	0.1083	0.3346	0.1402
- - -	No. 2	0.1828	0.5566	0.2382
- - Kleeheu		0.2281	0.6921	0.2803

Laboratorium der agriculturchemischen Versuchsstation Haidau.

Correspondenzen.

160. C. Friedel, aus Paris am 25. Mai.

Sitzung der Akademie der Wissenschaften am 9. Mai.

Hr. Valson, der in einer früheren Mittheilung die Aufmerksamkeit auf den Zusammenhang der Capillar-Erscheinungen mit der chemischen Zusammensetzung gelenkt hatte, hat jetzt Lösungen verglichen, die eine gleiche Menge Wassers und äquivalente Mengen von verschiedenen Salzen enthalten; er hat beobachtet, dass die Substitution eines Metall-Moleküls (Atoms) für ein anderes von einer Veränderung in den Capillar-Höhen begleitet ist, die unabhängig ist von den

Metalloïd-Gruppen, mit welchen die Metallmoleküle verbunden sind. Aehnlich verhält es sich, wenn man zwei verschiedene Salze ein und desselben Metalls betrachtet. Die Veränderung ist in diesem Falle unabhängig vom Metall, mit welchem die Metalloïd-Moleküle oder Gruppen verbunden sind. Wenn man zwei Salze, die kein Element gemeinschaftlich haben, vergleicht, so ist die Capillar-Veränderung die Summe derjenigen, die dem Wechsel des Metalls und dem des Säureradikals zukommen.

Die erhaltenen Resultate, die 45 Salze umfassen, welche aus sechszehn Basen und neun verschiedenen Säuren dargestellt wurden, können nicht in dieser Correspondenz aufgeführt werden.

Sitzung vom 16. Mai.

Hr. Wurtz hat, im Widerspruch mit den Resultaten, die Hr. Barth*) früher mittheilte, eine grosse Menge Kresol erhalten, als er durch Kali das toluolsulfosaure Kalium zersetzte. Der grösste Theil, der bei 198 bis 204° C. siedete, setzte, wenn er einer niedrigen Temperatur ausgesetzt wurde, eine feste Masse ab, die, mit Aether gewaschen und von neuem zusammengepresst, dann vollständig weiss und rein ist. Es ist dies das feste Kresol, das bei 34° C. schmilzt und bei 201—202° C. bei einem Druck von 758^{mm} siedet. Das Product ist in hohem Grade fähig bei niedriger Temperatur flüssig zu bleiben.

Es bildet sich während der Reaction eine kleine Menge von Salicylsäure und von Paroxybenzoësäure.

Hr. Dumas resümiert die Untersuchungen, die Hr. Frankland über Desinfection der Kloakenwässer durch Mischen mit lufthaltigem Wasser gemacht hat. Die Zerstörung der organischen Bestandtheile tritt viel weniger schnell auf, als man gewöhnlich annimmt. Es ergibt sich dies nach den Analysen der fließenden Wasser, welche im Moment des Mengens mit Kloakenwasser und nach einem mehr oder weniger langen Fliessen unter freiem Himmel angestellt sind. Dasselbe ergibt sich aus direkt angestellten Untersuchungen, in welchen man in einem geschlossenen Gefässe Kloakenwasser mit lufthaltigem Wasser mischte und die Menge Sauerstoff bestimmte, der nach verschiedenen Zeiträumen zurückbleibt. Die Kanäle in England sind alle nicht genügend lang, als dass die Zerstörung der organischen Stoffe sich in ihren Betten bewerkstelligen könnte.

Hr. Didierjean theilt mit, dass in seinen Ateliers, in denen Minium bereitet wird und in denen die Arbeiter heftig von Bleikrankheit heimgesucht waren, diese Anfälle ganz durch regelmässigen Gebrauch von Milch als Getränk beseitigt sind. Man hatte keinen Erfolg bei Anwendung eines Getränkes, das aus Wasser, Alkohol, Zucker, Citronen

*) Diese Berichte, II. Jahrg., S. 525.

und einer sehr kleinen Quantität Schwefelsäure bestand. Die anfangs gern genossene Flüssigkeit wurde von den Arbeitern bald nicht mehr ertragen.

Hr. Lecoq de Boisbaudran schreibt den Uebergang des Stickstoffspectrums von der ersten zur zweiten Ordnung nicht dem Druckwechsel, sondern dem Temperaturwechsel, der eine Folge des Druckwechsels ist, zu. Wenn man eine Röhre mit beweglichen Elektroden anwendet und Sorge trägt dieselben zu nähern in dem Maasse, als man den Druck vermehrt hat, so vermeidet man die Bildung des Spectrums der zweiten Ordnung und zwar bis zu einem Druck von zwei Atmosphären. Das Spectrum der zweiten Ordnung begleitet das Auftreten des Feuerstreifens; das der ersten Ordnung rührt von dem Lichtschimmer her.

Der Verfasser glaubt, man müsse sehr vorsichtig sein bei Anwendung der Spectralanalyse zur Bestimmung des Druckes, den Sternen- oder Sonnenatmosphären ertragen.

Hr. Regnault legt eine Notiz des Hrn. Rossetti über das Gefrieren und über das Maximum der Dichte von Gemischen von Alkohol und Wasser vor. Der Verfasser hat gefunden, dass das Fallen des Gefrierpunktes unter Null proportional ist der Menge Alkohol, der mit Wasser gemischt ist in den Mischungen, die weniger als 10 pCt. enthalten. Das Fallen beträgt $0,45^{\circ}$ pro Gramm Alkohol, der in 100 Grm. eines Gemisches enthalten ist. Die Lösung, die 14,4 pCt. Alkohol enthält, hat ihren Gefrierpunkt und ihre grösste Dichte zugleich bei $-7,356$.

Hr. Raoult hat die Gase der brennenden Quelle von St. Barthelemy, 25 Kilometer von Grenoble entfernt, analysirt. Er hat gefunden, dass es beinahe reines Sumpfgas war.

Sitzung der Chemischen Gesellschaft vom 20. Mai.

Hr. Wurtz hat früher beobachtet, dass die Dampfdichte des Phosphorchlorids, wenn sie nach dem Princip, das zuerst von den HH. Wanklyn und Playfair gebraucht wurde, nämlich durch Diffusion in Luft genommen wird, sich der normalen Dichte, die zwei Volumen entspricht, nähert. In Folge dieser ersten Versuchsreihe dachte er sich, dass die Dissociation des Chlorids, die schon durch Diffusion in einer indifferenten Atmosphäre verringert wird, möglicherweise ganz aufgehoben werden könne in einer Atmosphäre, die aus einer von den Substanzen besteht, in welchen das Perchlorid durch seine Zersetzung zerfällt. Es ist dies eine directe Folge der Dissociations-Theorie, so wie sie von den HH. H. Deville und Debray dargelegt ist. Um diesen Gedanken auszuführen, hat Hr. Wurtz in einem gut getrockneten Ballon, dessen Hals in Form eines Trichters ausgezogen war, Phosphorperchlorid eingeführt, das vorläufig in einem trocknen Luft-

strom erwärmt war. Die Menge des Perchlorids war unzureichend, um den Ballon mit Dampf anzufüllen. Ein Ueberschuss von Phosphorprotochlorid wurde darauf in den Ballon gegeben und dieser letztere in hellem, durchsichtigem Paraffin, das in einem Glasgefäße enthalten war, eine bestimmte Zeit lang erwärmt. Man konnte sich so durch den Augenschein vergewissern, dass die Diffusion des Perchlorids vollständig war. Man konnte auch beobachten, dass die gelbe Farbe, welche der Dampf des dissociirten Perchlorids annimmt, nicht erschien.

Der bei bekannter Temperatur und bekanntem Druck geschlossene Ballon wurde über ausgekochtem Wasser geöffnet. Die kleine Menge zurückbleibender Luft wurde gemessen und in der Flüssigkeit der Phosphor und das Chlor bestimmt, woraus sich das Verhältniss des Perchlorids und des Protochlorids und somit die Dampfdichte des Perchlorids unter den Versuchsbedingungen berechnen liess. Zwölf Versuche ergaben folgende Resultate:

	Temperatur.	Verhältnisszahl.	Dampfdichte.
I.	166°	$\text{P Cl}_5 = 0,4616$ $\text{P Cl}_3 = 0,8859$ <hr/> 1,3475	7,27 (Theorie) — 7,07
II.	165°,5	$\text{P Cl}_5 = 0,7957$ $\text{P Cl}_3 = 0,6378$ <hr/> 1,4335	— 7,31
III.	175°	$\text{P Cl}_5 = 0,5591$ $\text{P Cl}_3 = 0,1669$ <hr/> 1,7260	— 7,69
IV.	190°	$\text{P Cl}_5 = 0,8251$ $\text{P Cl}_3 = 0,4380$ <hr/> 1,2631	— 6,25
V.	176°	$\text{P Cl}_5 = 0,5596$ $\text{P Cl}_3 = 0,6925$ <hr/> 1,2521	— 7,06
VI.	176°	$\text{P Cl}_5 = 0,7014$ $\text{P Cl}_3 = 0,5540$ <hr/> 1,2554	— 6,975
VII.	177°	$\text{P Cl}_5 = 1,0707$ $\text{P Cl}_3 = 0,6209$ <hr/> 1,6916	— 6,80
VIII.	170°	$\text{P Cl}_5 = 0,8738$ $\text{P Cl}_3 = 0,4879$ <hr/> 1,3617	— 7,14
IX.	161°	$\text{P Cl}_5 = 0,5237$ $\text{P Cl}_3 = 0,8432$ <hr/> 1,3669	— 7,42

X.	166°	P Cl ₅ = 0,7992	
		P Cl ₃ = 0,4551	— 6,785
		<u>1,2543</u>	
XI.	176° 5	P Cl ₅ = 0,6843	
		P Cl ₃ = 0,6474	— 6,975
		<u>1,3317</u>	
XII.	174°	P Cl ₅ = 0,8443	
		P Cl ₃ = 0,4721	
		<u>1,3164</u>	— 6,66

Die bemerkenswerthe Uebereinstimmung der obigen Resultate muss, wenn man die Schwierigkeiten der Versuche und die Fehlerquellen, vor Allem die Bildung kleiner Mengen von Phosphorochlorid berücksichtigt, jeden Zweifel darüber heben, dass das zwischen 160 und 180° in Protochlorür-Dampf diffundirte Phosphorchlorid eine Dichte besitzt, die sich der normalen Dampfdichte (auf zwei Volumen bezogen) hinreichend nähert.

Hr. Schützenberger zeigt die Beendigung seiner Arbeit über die Zusammensetzung der Kohlenoxyd- und Platinchlorürverbindungen an. Wie er in der vorigen Sitzung angezeigt hatte, gab das rohe Product, das er erhalten hatte, als er einen Strom Kohlenoxyd oder ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure auf bei 250° erwärmtes Platinchlorür leitete, bei der Analyse 61,8 Platin und 5,8 Kohlenstoff auf eine Menge Chlor, die zum Platin im Verhältniss von zwei zu einem Atom steht. Diese Zahlen führten annähernd zur Formel C₃O₄Pt₂Cl₄. Hr. Schützenberger hat aber inzwischen die Erfahrung gemacht, dass das rohe Product, auf 250° erhitzt, reines Kohlenoxydgas entwickelt und dann die Zusammensetzung COPtCl₂ hat. Diese letzte Verbindung, gegen 150° erhitzt, absorbirt Kohlenoxydgas, während Kohlensäure ohne Einwirkung auf sie ist. Die erste Formel ist also nicht zulässig und das rohe Product muss als ein Gemenge von zwei verschiedenen Verbindungen von Kohlenoxyd und Platinchlorür angesehen werden. In der That hat der Verfasser, als er diesen Körper mit reinem Kohlenoxyd bei 150° sättigte, eine fast farblose Verbindung erhalten, die bei 142° C. schmilzt und in langen, weissen Nadeln sublimirt. Sie gab bei der Analyse Pt=60,8, C=7,1, Zahlen, die mit der Formel C₂O₂PtCl₂ übereinstimmen.

Dieser Körper, ungefähr auf 210° im trocknen Luftstrome erhitzt, verliert Kohlenoxyd, zugleich fällt sein Schmelzpunkt auf 130° und man gelangt zu der schon früher bekannten Verbindung von COPtCl₂ und von C₂O₂PtCl₂, welche der Formel C₃O₃Pt₂Cl₄ entspricht und Pt=63,5 und C=5,6 giebt. Also existiren drei Verbindungen von Platinchlorür mit Kohlenoxyd:

1. COPtCl₂, schmilzt bei 195°, ist goldgelb, sublimirt in langen Nadeln in einem trocknen Luftstrom bei 250°. Er ist von den

drei Körpern der beständigste und das Endprodukt, zu dem man gelangt, wenn man die beiden andern bei 250° in einem trocknen Luftstrom erhitzt.

2. $C_2 O_2 Pt Cl_2$ schmilzt bei 142°, blassgelblich in Masse, farblos in sublimirten Nadeln, bildet sich, wenn man die beiden andern mit reinem Kohlenoxyd bei 150° sättigt.
3. $C_3 O_3 Pt_2 Cl_4$ entsteht, wenn man $C_2 O_2 Pt Cl_2$ bei 210° in einem Luftstrom erhitzt; es ist gelblich, schmilzt bei 130° und sublimirt in gelben Nadeln.

Die Hhr. Schützenberger und de Clermont berichten über die ersten Resultate, die sie durch Einwirkung von Jodecyan auf Terpentinöl erhalten haben. Wenn man das Jodür in kleinen Portionen dem bei 60° erwärmten Oele hinzufügt, so ist die Reaction lebhaft genug um das Aufkochen der Flüssigkeit zu bewirken. Nach Hinzufügung von einem Molekül Jodecyan auf ein Molekül des Oels findet man zwei Schichten, eine braune dicke Schicht, die an den Wänden des Gefäßes anhaftet, und eine zweite flüssige, Jod enthaltende.

Diese, der fractionirten Destillation im luftleeren Raume unterworfen, giebt zunächst das nicht veränderte Oel ab, darauf eine Flüssigkeit, die gegen 120° siedet bei einem Druck von 2^{mm}.

Die Flüssigkeit gab in zwei Analysen:

$$C = 48.7 \quad H = 6.8 \quad I = 44.2.$$

Diese Zahlen nähern sich sehr denjenigen, welche $C_{10} H_{15} I$ gemischt mit ein wenig Terpentinöl geben würde. Alkoholisches Kali nimmt bei 100° das Jod dieser Verbindung weg und giebt unter andern Produkten einen festen, jodfreien Körper. Silberoxyd nimmt bei 130° gleichfalls das Jod heraus und giebt einen festen Körper, der Campher zu sein scheint.

Die Entdecker verfolgen ihre Untersuchungen, sowie das Studium der Einwirkung von Jodecyan auf andere Kohlenwasserstoffe.

Hr. West las einen Abschnitt eines sehr umfangreichen Aufsatzes über die Atom-Volumen vor. Ueber diese Arbeit ist es noch nicht möglich zu berichten.

161. R. Gerstl, aus London am 4. Juni.

Die folgenden Mittheilungen kamen in der Chemischen Gesellschaft vor:

Divers: „Einwirkung des Chlorcalciums auf Lösungen von kohlen-saurem Ammon, kohlen-saurem Natron und carbaminsaurem Ammon“. Das Ergebniss dieser Untersuchungen ist von Interesse, insofern es eine charakteristische Reaction für das carbaminsaure Ammon liefert. Die umständlichen Experimente des Autors sollen hier nur kurz gegeben werden.

1) Fügt man zu Ammoniak und Chlorcalcium in Wasser eine geringe Menge einer sehr verdünnten Lösung von kohlen-saurem Ammon, so entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der anfangs verschwindet, nach einiger Zeit aber wieder erscheint.

2) Wird der Versuch mit grössern Mengen von kohlen-saurem Ammon gemacht, so ist der ursprünglich gebildete Niederschlag permanent. In diesen beiden Fällen aber tritt vollständige Fällung des Kalkes erst nach längerer Zeit ein, was aus dem Umstande ersichtlich ist, dass die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit nach mehreren Tagen noch beim Erwärmen sich trübt.

3) Kohlen-saures Natron verhält sich unter ähnlichen Umständen gerade wie das Ammonsalz.

4) Werden obige Versuche ohne Zusatz von Ammoniak ausgeführt, so ist die vollständige Fällung des Kalkes in etwa einer Stunde beendigt, — kocht man nach dieser Zeit die dem Niederschlage überstehende Flüssigkeit, so erfolgt keine Trübung in derselben. Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dass die Fällung des kohlen-sauren Kalkes bei Gegenwart von Ammoniak eine verzögerte ist.

5) Setzt man zu carbaminsaurem Ammon (erhalten durch Destillation) Chlorcalcium im Ueberschuss, lässt die Mischung zwei Stunden lang stehen, und erhitzt dann die über dem Niederschlage befindliche klare Flüssigkeit, so trübt sich dieselbe; wird das Erwärmen nach Verlauf von vier Stunden vorgenommen, so tritt keine Trübung mehr ein. Eine Lösung von kohlen-saurem Ammon hätte unter gleichen Umständen schon nach einer Stunde sich nicht mehr getrübt beim Erwärmen.

6) Fügt man carbaminsaures Ammon zu einer wässrigen Lösung von Ammoniak und Chlorcalcium, so entsteht erst nach ungefähr acht Stunden ein geringer Niederschlag, und die überstehende Flüssigkeit giebt nach vielen Tagen noch eine Trübung beim Erwärmen; die letzten zwei Versuche zeigen, dass Carbaminsäure in Gegenwart von Chlorcalcium ziemlich rasch in Kohlensäure verwandelt wird, dass aber die Gegenwart von Ammoniak eine derartige Umwandlung sehr verzögert.

7) Setzt man kohlen-saures Ammon im Ueberschusse zu einer Chlorcalciumlösung, so entsteht augenblicklich ein pulveriger Niederschlag und die überstehende Flüssigkeit trübt sich nicht beim Erwärmen, wenn dies nach Ablauf von einer Stunde vorgenommen wird.

8) Wiederholt man dieses Experiment bei Gegenwart von Aetzammoniak, so erfolgen beide Reactionen in einer noch kürzeren Frist. Kohlen-saures Natron verhält sich unter gleichen Umständen in ganz derselben Weise.

Aus diesen Versuchen ergibt sich die folgende unterscheidende Reaction für das carbaminsaure Ammon: Setzt man eine Lösung des letzteren im Ueberschusse zu Ammoniak und Chlorcalcium in Wasser,

so erfolgt die Fällung des Kalkes in der Kälte äusserst langsam; behandelt man aber kohlen-saures Ammon in gleicher Weise, so entsteht augenblicklich ein reichlicher Niederschlag.

Perkin: „Ueber einige Brom-Abkömmlinge des Cumarins“. Um klarern Einblick in die Constitution des Cumarins zu gewinnen, hat Perkin das Verhalten desselben gegen Brom studirt. Mischt man 1 Theil Cumarin mit 1 Theil Brom — beide in Schwefelkohlenstoff suspendirt — so vereinigen sich die beiden, und wenn man den Schwefelkohlenstoff allmählig verdunsten lässt, so bleibt eine krystallinische Masse zurück. Behandelt man dies Product mit ein wenig kaltem Alkohol, um secundäre Körper wegzuschaffen, löst es dann in heissem Alkohol, so erhält man beim Abkühlen schöne prismatische Krystalle, welche nach dem Trocknen unter der Luftpumpe analysirt wurden. Die Analyse führt zur Formel $C_9H_6O_2Br_2$. Es ist dies also eine directe Verbindung von Cumarin mit Brom, — Cumarindibromid. Es schmilzt bei etwa 100° unter theilweiser Zersetzung, und wenn weiter erhitzt, giebt es Brom ab. Es ist leicht löslich in Alkohol; die Lösung erleidet Zersetzung, wenn dieselbe für längere Zeit gekocht, oder aber dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Erhitzt man 2 Theile Brom mit 1 Theil Cumarin in Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzener Glasröhre einige Stunden auf ungefähr 140° , so erhält man ein Gemenge von zweierlei Krystallen, und beim Oeffnen der Röhre entweicht Bromwasserstoffsäure. Der Schwefelkohlenstoff wird verdunsten gelassen und die Krystalle werden in heissem Alkohol gelöst, aus dem dieselben beim Abkühlen wieder in Nadeln ausschliessen. Getrocknet bei 100° und analysirt, ergiebt sich für dieselben die Formel $C_9H_4Br_2O_2$, — Dibromcumarin. Es schmilzt bei 174° und destillirt ohne Zersetzung. — Die alkoholische Mutterlösung des Dibromcumarins enthält noch einen zweiten Körper, der durch wiederholtes Umkrystallisiren isolirt werden kann. Die Analyse zeigt, dass es $C_9H_5BrO_2$, also das Monobromcumarin sei. Es schmilzt bei 110° , ist in Alkohol leichter löslich als die zwei vorhergehenden Verbindungen, und bildet sehr schöne, gekrümmte Krystalle. Kocht man das Brom- und das Dibromcumarin mit Kalilauge, so erhält man die Kaliumsalze von zwei neuen Säuren, wahrscheinlich Brom- und Dibromcumarinsäure.

C. Tookey, Wardein der kaiserlichen Münze in Yeddo: „Ueber eine beschleunigtere Manipulation beim Probiren von Gold und Silber“. Es ist allgemein bekannt, wie viele einzelne Prozesse vom ersten Einwägen bis zum letzten Auswägen durchgemacht werden müssen, bevor der Werth einer Goldprobe ermittelt ist. Der Verfasser sucht Zeit zu ersparen durch die gleichzeitige Behandlung mehrerer Proben. Das von ihm beschriebene Verfahren ist folgendes: Die von ihm zu bestimmende Probe wird in eine conische, am engern Ende mit durchlöcherter Scheibe geschlossene Platinröhre gegeben; mehrere solcher

Platinröhren werden in entsprechende Ausschnitte einer kreisförmigen Porzellanplatte eingefügt, und diese ganze Vorrichtung wird in ein Gefäß mit kochender Salzsäure gesenkt. Die weiter zu befolgenden Vorgänge sind dieselben wie bei der Behandlung einer einzelnen Probe. — Bei der Bestimmung des Silbers, nach der trocknen Probe, glaubt der Autor das zeitraubende und wenig zuverlässige Bürsten des Silberkornes umgehen zu können. Zu diesem Zwecke legt er die einzelnen Silberkörner, sowie solche aus der Muffel kommen, in numerirte Grübchen einer Platinscheibe, befestigt die Klümpchen daselbst mittelst eigens dazu angebrachter Platindrähte, stellt die Scheibe in ein Gefäß, das Salzsäure von entsprechender Concentration enthält, erhitzt die Säure, bis alle am Silber haftende Knochenasche aufgelöst worden ist, wäscht nachher die Platte mit den Proben, und fährt dann weiter fort in der gewöhnlichen Weise.

J. Walenn: „Neues Verfahren für das Ueberziehen von eisernen Gegenständen auf elektrolytischem Wege“. Die Methode zeichnet sich dadurch aus, dass bei derselben durchaus kein Wasserstoff, der dem gleichmässigen Ablagern so hinderlich ist, der metallischen Bekleidung entwickelt wird.

Thudichum: „Vorkommen von Essigsäure im menschlichen Harn“. Vor etwa 70 Jahren hat Proust die Gewinnung dieser Säure aus frischem Harn behauptet. Die Behauptung wurde nach einander von Berzelius, Lehman und Liebig widerlegt, wird aber gegenwärtig vom obengenannten Verfasser als vollkommen richtig bestätigt.

J. C. Griffin, der bekannte Verfertiger von Laboratoriums-Utensilien, hat einen neuen Gasofen beschrieben und vorgezeigt, mit Hülfe dessen man mehrere Pfunde Eisen in etwa einer Stunde zum Schmelzen bringen kann.

Der Royal Society hatte Norman Lockyer seinen VI. Bericht über spectroscopische Betrachtungen der Sonne vorgelegt. Er giebt darin die interessante Mittheilung, dass er am 17. April an der Basis einer Prominenz mehrere Hunderte der Fraunhofer'schen Linien ganz hell gesehen hat. Die Schlüsse, welche der Verfasser aus diesem Phänomen ableitet, können hier nicht füglich wiedergegeben werden. Die Berichte werden wohl bald in der Philos. Trans. erscheinen.

In derselben gelehrten Gesellschaft wurde der Auszug einer Arbeit von Mills mitgetheilt, welche „die chemische Thätigkeit von salpetersauren Salzen“ betitelt ist, und nichts Geringeres enthält als die Aufstellung einer Formel, der zu Folge chemische Thätigkeit gemessen und in Einheiten von specifischer Wärme ausgedrückt werden kann.

Nekrolog.

Carl Palmstedt.

Carl Palmstedt wurde am 9. Juni 1785 als Sohn des Stadtarchitekten Eric Palmstedt und dessen Gattin Hedwig Gustafva, geb. Robsahmsson zu Stockholm geboren. Nachdem er seinen ersten Unterricht zu Stockholm und Upsala, wo er auch als Student eingeschrieben wurde, erhalten hatte, besuchte er, 16 Jahre alt, die Universität Greifswald, wo er sich während 2 Jahren besonders der Anatomie und den Naturwissenschaften widmete. Er hatte eben die Absicht, nach Jena zu gehen, um seine medicinischen Studien fortzusetzen, als die Nachricht von der Krankheit seines Vaters ihn nach Stockholm zurückrief, wo mit dem Tode desselben, Juni 1803, ihm auch die Veranlassung gegeben wurde, die Studienbahn abzubrechen und in einem Handelscomptoir Anstellung zu nehmen. 1806 eröffnete er selbst ein kaufmännisches Geschäft, dessen Erfolg sich doch so wenig aufmunternd zeigte, dass er sich bald entschloss, die kaufmännische Thätigkeit gegen die landwirthschaftliche zu vertauschen und eine Zeit lang als Besitzer eines Landgutes in Södermanland sich mit grossem Eifer um die Verbreitung verbesserter landwirthschaftlicher Methoden bemühte.

Nachdem Palmstedt 1816 noch einmal seinen Wohnsitz in Stockholm genommen hatte, traf er eines Tages, als er die chemisch technische Fabrik bei Gripsholm besuchte, das erste Mal mit Berzelius zusammen. Diese zufällige Bekanntschaft entschied über die spätere Richtung von Palmstedt's Wirksamkeit, indem er sich jetzt mit entschiedener Vorliebe der Chemie und den verwandten Wissenschaften mit steter Rücksicht auf ihre Anwendung zum Nutzen des gemeinen Lebens widmete.

Mit Berzelius trat Palmstedt in ein immer freundschaftlicheres Verhältniss, das bis zum Tode des Ersteren dauerte. Fast 8 Jahre lang hielten sie ihre Mahlzeiten gemeinschaftlich, machten wissenschaftliche Reisen auch im Auslande zusammen u. s. f. Mehrere Abhandlungen von Berzelius und die erste Auflage seines Lehrbuches (Dresden 1823, 24) wurden von Palmstedt ins Deutsche übersetzt.

Was zunächst die practisch chemische Thätigkeit Palmstedt's in Anspruch nahm, war die oben genannte Fabrik Gripsholm, deren Verwaltung Palmstedt, als Mitbesitzer derselben, während 6 Jahren übernahm. Die vielfach verbesserte und erweiterte Fabrik wurde 1825, während er selbst in Deutschland anwesend war, durch Feuersbrunst zerstört, was ihn doch nicht hinderte, eine neue Fabrik auf der Insel Wermdo einzurichten.

Es wurde aber bald zu einer mehr eingreifenden Thätigkeit für die industrielle Entwicklung des Vaterlandes eine Gelegenheit geboten. Auf den Vorschlag von Berzelius wurde es Palmstedt übertragen, die neue technische Schule in Gothenburg, nach dem Gründer derselben gewöhnlich die Chalmer'sche genannt, anzuordnen und neu einzurichten. 1829 zog also Palmstedt nach Gothenburg und wirkte dort während 24 Jahren als Vorsteher und erster Lehrer der neuen Lehranstalt, die sich unter seiner kundigen und gewissenhaften Leitung immer mehr entwickelte.

Seit 1853, als er diese Stellung verliess und wieder nach Stockholm ging, lebte Palmstedt ohne öffentlichen Beruf, aber ohne seine wiederholt in Anspruch genommene reiche Erfahrung unbenutzt liegen zu lassen, wo es sich in irgend einer Hinsicht um allgemein nützliche Fragen handelte, wie z. B. um industrielle und landwirthschaftliche Ausstellungen, um die Einrichtung technischer Schulen, um die Verbesserung und Aufmunterung irgend eines Theiles der vaterländischen Industrie u. s. w.

Aus diesen kurzen Umrissen der wechselnden Laufbahn Palmstedt's lässt sich leicht ersehen, dass die ganze Richtung Palmstedt's am hauptsächlichsten der Wissenschaft in ihrer Anwendung auf practisch nützliche Zwecke zugewandt war. Die grosse Menge von Abhandlungen, die er zum Druck beförderte, behandeln also meistens industrielle, technische oder landwirthschaftliche Gegenstände. Es mögen hier nur genannt werden die Aufsätze: Ueber Leuchtgas aus Steinkohlen und Holz, über Platina in Silbermünzen, über den Sphäroidalzustand der Körper u. s. w. Auch durch eine Menge von Vorträgen und öffentlichen Vorlesungen suchte er seine Kenntnisse auch für Andere fruchtbringend zu machen.

Bei vielen Reisen ins Ausland, nach Deutschland, England, Frankreich, Belgien und Holland u. s. w., die er gewöhnlich eines bestimmten Zweckes wegen ausführte, hatte er die beste Gelegenheit, durch persönlichen Umgang mit hervorragenden Männern der Wissenschaft und der Industrie in den verschiedenen Ländern seine selbst erworbenen oder durch Studien gewonnenen Einsichten zu bereichern. Ausführliche Reiseummoiren, die er in mehreren Bänden nachgelassen hat, bezeugen hinreichend, dass er nicht des Reisens selbst wegen seine Reisen ausführte. Von seiner reichen und sorgfältig aufbewahrten Sammlung von Briefen sind diejenigen von Berzelius, insgesamt 268, besonders zu erwähnen, als auch viel für die Chemie geschichtlich Interessantes enthaltend. Wie mit diesen Briefen, sowie mit anderen Erinnerungen von Berzelius verfahren werden soll, ist besonders testamentarisch verordnet.

Denjenigen, die mit Palmstedt in nähere Verbindung traten, schloss er sich mit hingebender Freundschaft an. Strenge Recht-

schaffenheit, warme Liebe für Wissenschaft und Kunst (mehrere seiner Abhandlungen behandeln z. B. Gegenstände, die ins Gebiet der Tonkunst fallen) und ein stetes Bemühen, ohne Rücksicht auf den eigenen Vortheil, Anderen nützlich zu sein, waren Eigenschaften, die hinreichend die Persönlichkeit Palmstedt's bezeichnen.

Mitglied mehrerer gelehrten und anderer Gesellschaften und Seitens der Regierung mit Auszeichnungen verschiedener Art beehrt, genoss Palmstedt in vollem Maasse die Anerkennung seiner Zeitgenossen.

Den letzten öffentlichen Auftrag übernahm Palmstedt als Präsident eines Comités für die Einrichtung eines Bureaus in Berlin für Ausstellung schwedischer Industrieproducte. Er war damit bis kurz vor seinem Tode beschäftigt. Seine letzte Krankheit dauerte eigentlich nur zwei Tage. Den dritten Tag, den 6. April, fand er sich schon besser, nahm Besuche an und schrieb Briefe. Abends um $\frac{1}{8}$ Uhr schied er still und ruhig hin, nahezu 85 Jahre alt.

1807 mit Eleonora Catharina Alner verheirathet, hatte Palmstedt drei Töchter, wovon zwei den Vater überleben.

C. W. Blomstrand.

Preis-Ausschreibung.

Der Mineralöl-Verein zu Halle a. d. S. setzt:

1. Für Auffindung eines chemischen Mittels zur Reinigung roher Paraffin-Presskuchen mit möglichst geringem, nicht über 5 pCt. betragendem Verlust;
2. Für Auffindung einer Einrichtung zur Abkühlung von Paraffinmassen auf eine Temperatur von wenigstens -5° C. in jeder beliebigen Jahreszeit zwei Preise von je Fünf Tausend Thalern aus.

Als Reinigungsmittel für die Presskuchen dürfen farbloses Theeröl, Benzin, überhaupt solche Substanzen nicht verwendet werden, welche lösend auf Paraffin wirken. Der Verlust an letzterem darf bei der Reinigung von schmutzfreien Presskuchen 5 pCt. nicht übersteigen, die Reinigungsoperation muss schnell und leicht ausführbar sein und darf nur mässige Kosten verursachen. Das gereinigte Paraffin muss eine weisse bläuliche Farbe haben, ferner geruchlos sein.

Die Einrichtung zur Abkühlung der Paraffinmassen muss so beschaffen sein, dass in einem oder mehreren Räumen täglich wenigstens 500 Ctr. Massen in Gefässen von 5 Ctr. Inhalt auf eine Temperatur von wenigstens -5° C. gebracht werden können. Am vortheilhaftesten würde dies durch Kühlung der Räume selbst, in denen die Pa-

raffineren zur Krystallisation aufgestellt werden, zu bewirken sein. Die Abkühlung der Massen muss allmählig bewirkt werden können, derart, dass die Ausbildung der Krystalle in denselben bezüglich ihrer Beschaffenheit, Grösse etc. nicht beeinträchtigt wird.

Den Preis empfängt Derjenige, der die betreffende Aufgabe bis zum 1. Januar 1871 zur Zufriedenheit einer vom Mineralöl-Verein zu Halle erwählten Commission, bestehend aus den HHrn. Fabrikbesitzer A. Riebeck in Halle, Bergrath Bischoff in Weissenfels, Dr. Rolle in Gerstewitz und Dr. Hübner in Zeitz, löst und der letzteren den Beweis für seine etwaigen Angaben auf seine Kosten beibringt.

Unter mehreren Bewerbern erhält der den Preis, welcher die vortheilhafteste Lösung offerirt.

Nächste Sitzung: 13. Juni.

Berichtigungen.

In No. 6 Seite 301 an Stelle des Passus „Das Dibromhydrin — findet“ (Zeile 22 bis 27) lies: „Da das Dibromhydrin bei 219° siedet, so folgt, dass das Tribromhydrin beinahe bei derselben Temperatur sieden muss: Das ist grade der Siedepunct des Tribromallyls.“

Es wäre zu verwundern und mit allen Analogien im Widerspruch, wenn das Dichlorhydrin $(C_3H_5)Cl_2OH$ (Siedep. 176—178°; Mol.-Gew. 128) und das Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ (Siedepunct nach Berthelot 180°; Mol.-Gew. 218) trotz der grossen Verschiedenheit ihres Mol.-Gew. beinahe denselben Siedepunct hätten; namentlich da das Dibromhydrin $C_3H_5Br_2OH$ (Mol.-Gew. 218) weit höher siedet: bei 219°.

In No. 7 Seite 350, Zeile 23 lies: „Jodür“ statt „Bijodür“.

Seite 353, Zeile 25 lies: „Schwefelphosphor“ statt „Chlorphosphor“.

In No. 9 Seite 507, Zeile 8 lies: „Karsten“ statt „Karst“.

Zeile 11 von unten: „ Fe_2O_3 “ statt Fr_2O_3 .

Zeile 13 und 18 lies: „Chenevix“ statt „Chevenix“.

Zeile 17 von oben lies: „8 CuO“ statt „8 CrO“.

Sitzung vom 13. Juni.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Auf Anfrage des Präsidenten wird das Protokoll der Sitzung vom 23. Mai genehmigt.

Gewählt werden:

1) als einheimisches Mitglied:

Hr. W. Haarmann, stud. chem., Berlin;

2) als auswärtige Mitglieder:

Hr. Ad. Abresch, Darmstadt.

Hr. H. Wulfert, Dr. phil., Einbeck.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

J. H. Gladstone, F. R. S., On the refraction-equivalents of the elements.

Derselbe, On the refraction-equivalents of the aromatic hydrocarbons and their derivatives.

Mittheilungen.

162. A. W. Hofmann: Ueber die Moleculargröße des Chinons.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium, LIII. Vorgetr. vom Verf.)

Bei der Mittheilung der Versuche, die von Hrn. E. Ador über das Phtalyl*) angestellt worden sind, hat Hr. Baeyer eine bemerkenswerthe Parallele gezogen zwischen den von dem Phtalyl sich ableitenden Verbindungen und den Reductionsproducten des Chinons. Dieser Betrachtung liegt die Annahme zu Grunde, die Molecularformel des Chinons sei $C_{12}H_8O_4$ und dieser Körper leite sich von 2 Mol. Benzol ab, während man bisher die Formel $C_6H_4O_2$ gelten liess, wonach das Chinon nur einem Mol. Benzol entsprechen würde.

Die neue Auffassung des Chinons schien sehr wohl mit einigen Beobachtungen vereinbar, welche ich früher anzustellen Gelegenheit hatte. Schon vor längerer Zeit habe ich nachgewiesen, dass sich das Chinon durch Oxydation sowohl aus dem Anilin als aus dem Benzin darstellen lässt.***) Auffallend war es mir bei diesen Versuchen, wie schwierig das von 1 Mol. Benzol abstammende Anilin sich in Chinon

*) Diese Berichte III. Jahrg., S. 518.

**) Hofmann, Lond. R. Soc. Proc. XIII, 4.

verwandelte, während sich dieser Körper aus dem Benzidin, also aus einem Dibenzolderivate, so leicht und so reichlich gewinnen lässt, dass man letzteres nicht unzweckmässig als Material für die Darstellung des Chinons benutzen könnte. Dieses auffallende Verhalten würde verständlich, wenn das Chinon wirklich zwei Benzolreste enthielte.

Mit einer Reihe von Versuchen über Gasvolumgewichte beschäftigt, deren Aufgabe zumal die weitere Prüfung der im Schoosse der Gesellschaft mehrfach besprochenen Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere war, schien es mir von Interesse, auch die Dichte des Chinongases zu bestimmen.

Dieser Körper verflüchtigt sich vollständig bei der Temperatur des siedenden Anilins; sein Gas ist schwach gelb gefärbt, und verdichtet sich beim Abkühlen wieder zu langen gelben Nadeln, welche keine Spur von Zersetzung zeigen.

Die Versuche, die ich mit dem Chinon angestellt habe, sind der Auffassung der HH. Baeyer und Ador, welche aus dem angeführten Grunde auch für mich einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit gewonnen hatte, nicht günstig. Bei der im Anilindampf ausgeführten Dampfdichtebestimmung, deren Details ich später mittheilen werde, ergaben sich Zahlen, welche das Chinon unzweideutig als ein Monobenzolderivat charakterisirten.

	Theorie:		Versuche:	
	$C_{12}H_8O_4$	$C_6H_4O_2$	I.	II.
Gasvolumgewicht				
auf Wasserstoff bez. .	108	54	54.7	53.73
auf Luft bezogen . . .	7.5	3.75	3.79	3.72.

Die geringe Ausbeute an Chinon, welche man aus dem Anilin erhält, muss daher einen anderen Grund haben. Vielleicht rührt sie von der Leichtigkeit her, mit der sich Chinon und Anilin verbinden. Auch verdient hier bemerkt zu werden, dass das Betaphenylen-diamin, welches doch auch ein Monobenzolderivat ist, das Chinon ohne Schwierigkeit liefert. *)

Ich habe bei dieser Gelegenheit auch versucht, die Dampfdichte des Chloranils und schliesslich des Anthrachinons zu bestimmen. Es ist mir aber nicht gelungen, diese Körper vollständig zu vergasen.

163. A. W. Hofmann: Noch ein Wort über den Methylaldehyd.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium, LIV. Vorgetr. vom Verf.)

Einige Versuche über die Wasserstoffabkömmlinge des Schwefelkohlenstoffs, welche Hr. Aimé Girard **) vor Kurzem der franz. Aka-

*) Hofmann, Lond. R. Soc. Proc. XII, 643.

**) Aimé Girard, Compt. Rend. LXX, 623.

demie vorgelegt hat und welche auch in unserer Pariser Correspondenz*) flüchtig erwähnt worden sind, veranlassen mich nochmals auf einen Gegenstand zurückzukommen, über den ich der Gesellschaft bereits mehrfach Mittheilung gemacht habe.**)

Nachdem ich gezeigt hatte, dass sich der bei der flammellosen Verbrennung des Methylalkohols entstehende gasförmige Körper durch sein ganzes Verhalten, und zumal durch sein Gasvolumengewicht als normaler Methylaldehyd charakterisirt, mithin durch die Formel CH_2O ausgedrückt werden muss, habe ich auch die Frage zu beantworten gesucht, welche Moleculargrösse dem isomeren starren Körper angehören möge, in welchen sich das Methylaldehydgas nach einiger Zeit verwandelt, und welchen Hr. Butlerow früher in Folge einer von ihm seitdem als irrig erkannten Dampfdichtebestimmung als Dioxymethylen angesprochen hatte. Da sich keine directen Anhaltspunkte für die Bestimmung der Moleculargrösse dieses Körpers boten, so glaubte ich einige Schlüsse rückwärts aus der Zusammensetzung des durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das feste Product gebildeten Schwefelkörpers ziehen zu dürfen, und habe deshalb einige Verbindungen, welche der letztgenannte Körper mit Silber- und Platinsalzen erzeugt, der Analyse unterworfen.

Der Silbersalze, welche untersucht wurden, waren zwei, nämlich die Verbindungen $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$, AgNO_3 und $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$, 3AgNO_3 .

Das Platinsalz wurde nach der Formel $2\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$, PtCl_4 zusammengesetzt gefunden. Ich nahm auf diese Ergebnisse gestützt für den Schwefelkörper die Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$ an und bemerkte weiter, dass mit der Annahme dieses Ausdrucks auch die Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ für die starre Modification des Methylaldehyds, für den Methylmetaldehyd, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erhalte.

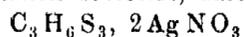
Bei den oben erwähnten Versuchen, welche von Hrn. Girard über den Schwefelkörper, den er ursprünglich bei der Einwirkung des Wasserstoffs *in condicione nascendi* auf den Schwefelkohlenstoff erhalten hatte, angestellt wurden, hat derselbe zunächst einen neuen Beweis für die Beziehung zwischen der Schwefelverbindung und dem starren Methylaldehyd beigebracht. Während ich früher die Sauerstoffverbindung in den Schwefelkörper übergeführt hatte, ist es Hrn. Girard nunmehr gelungen, umgekehrt den Schwefelkörper wieder in die Sauerstoffverbindung umzuwandeln. Bei der Analyse der Silber- und Platinsalze dagegen ist er zu Ergebnissen gelangt, die von den meinigen mehrfach abweichen.

Ueber die erste der Silberverbindungen, welche bei überschüssigem Schwefelkörper gebildet wird, kann kein Zweifel sein; Hr. Girard

*) Friedel, Diese Berichte, III, 326.

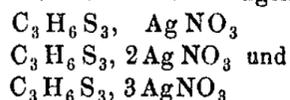
***) Hofmann, Diese Berichte, II, 152.

hat sie mit denselben Eigenschaften und von derselben Zusammensetzung erhalten, die ich angegeben habe. Dagegen hat er das zweite Silbersalz nicht darstellen können; wohl aber eine Verbindung, deren Zusammensetzung, wenn ich den im alten Styl geschriebenen Ausdruck in die neuere Notation übersetze, durch die Formel



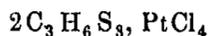
ausgedrückt wird.

Bei einer Wiederholung der Versuche habe ich in der That für das mit überschüssigem Silbernitrat dargestellte Salz genau die von Hrn. Girard angegebenen Zahlen erhalten. Man könnte also versucht sein, die Existenz der drei Verbindungen

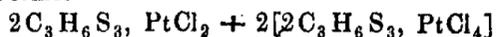


anzunehmen; ich habe aber trotz mehrfacher Anläufe bei meinen neuen Versuchen das dritte in dieser Reihe figurirende Salz nicht wieder erhalten können. Ich muss daher, zumal auch meine Annahme auf einer einzigen Silberbestimmung beruht, die Existenz eines Silbersalzes mit 3 Mol. Silbernitrat selbst in Zweifel ziehen; jedenfalls sind neue Versuche nöthig, um diese Verbindung zu rehabilitiren.

Auch bei der Analyse der Platinverbindung ist Hr. Girard zu abweichenden Resultaten gelangt. Auf die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Platins gestützt, hatte ich derselben, wie bemerkt, die Formel



zugeschrieben. Hr. Girard hat auch das Chlor bestimmt und gefunden, dass der Körper etwas weniger Chlor enthält, als dieser Formel entspricht, und er nimmt deshalb an, dass ein Theil des Platins, und zwar ein Drittheil, in der Form von Chlorür in der Verbindung vorhanden sei. Die Analyse liefert ihm schliesslich Resultate, welche sich in der Formel



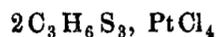
wiedergeben lassen.

Die Formel, welche ich für die Platinverbindung aufgestellt habe, und welche sich zumal durch ihre Einfachheit empfiehlt, stützt sich auf eine Reihe von Analysen, deren Procente ich mit den theoretischen Werthen der beiden vorgeschlagenen Formeln zusammenstelle.

	Theorie.		Versuche.			
	Girard:	Hofmann:	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff .	12.2	11.69	12.02	—	—	—
Wasserstoff .	2.0	1.95	2.10	—	—	—
Platin . . .	33.3	32.14	—	32.17	32.35	32.13.

Da diese Zahlen bei der Analyse von Producten verschiedener Darstellungen erhalten wurden, — der für I., II. und III. verwendete

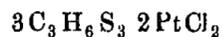
Methylsulfaldehyd war aus Methylaldehyd, der für IV. verwendete aus Schwefelcyankalium dargestellt worden, — so glaube ich, dass die Existenz der Verbindung



nicht zu bezweifeln ist. Ich bin aber vollkommen mit Hrn. Girard einverstanden, dass sich je nach der Darstellungsweise verschiedene Verbindungen bilden, unter denen auch die von ihm angenommene auftreten mag. Ich habe nämlich in Versuchen, welche seit der Veröffentlichung von Hrn. Girard's Abhandlung angestellt wurden, ebenfalls höhere, aber keineswegs constante Platinprocente in verschiedenen Darstellungen gefunden. In vier Salzen verschiedener Darstellungen wurden folgende Werthe erhalten:

	I.	II.	III.	IV.
Platin-Procente . .	33.20	33.37	34.75	35.00.

Der steigende Platingehalt kann nur von einer Reduction des Platinchlorids zu Platinchlorür herrühren, allein es dürfte schwer sein, unter diesen Umständen ganz bestimmte Verbindungen zu erhalten. Angesichts der hier zu Tage tretenden Reductionerscheinungen lag der Gedanke nahe, den Methylsulfaldehyd statt mit Platinchlorid, mit Platinchlorür zu verbinden. In der That liefert eine salzsaure Lösung von Platinchlorür mit einer alkoholischen von Methylsulfaldehyd einen blassgelben alkoholischen Niederschlag, der, mehrmals bereitet, dieselbe Zusammensetzung, nämlich

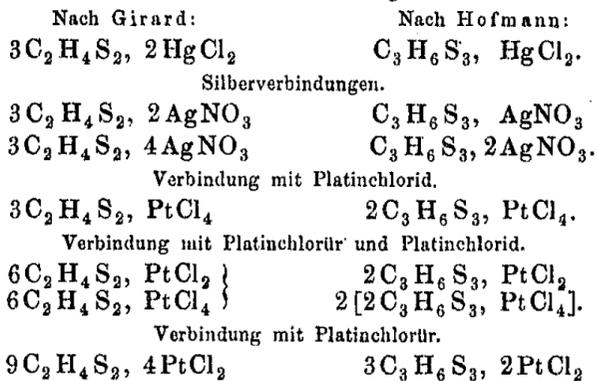


zeigt. Diese Verbindung scheint in der That geeigneter für die Bestimmung der Moleculargrösse des Sulfomethylaldehyds als das nur wenig constante Platinchloridsalz.

Vergleicht man die hier mitgetheilten Ergebnisse meiner Versuche mit denen, welche Hr. Girard erhalten hat, so findet man, dass sie im grossen Ganzen übereinstimmen.

Dagegen kann ich mich den Schlüssen, welche Hr. Girard aus seinen Versuchen zieht, nicht anschliessen. Obwohl er die Moleculargrösse des Schwefelkörpers nicht als definitiv festgestellt betrachtet, so glaubt derselbe doch, dass sich die mehrfach genannten Salze am einfachsten darstellen, wenn man in ihnen den Schwefelkörper mit dem Werthe $C_2H_4S_2$ und nicht, wie ich ihn auffasse, mit dem Werthe $C_3H_6S_3$ fungiren lässt. Mich will es dagegen bedünken, dass die neuen Versuche des Hrn. Girard und zumal auch die Analyse der Quecksilberverbindung, die ich nicht untersucht hatte, unzweideutig für die letztere Auffassung sprechen. Eine Vergleichung der Formeln der Verbindungen im Sinne der beiden Auffassungen geschrieben, dürfte in dieser Beziehung kaum einen Zweifel lassen.

Quecksilberverbindung.



Man sieht also, dass die Annahme einer trimolecularen Constitution für den geschwefelten Methylmetaldehyd zu weit einfacheren Formeln führt, als die dimoleculare Auffassung desselben. Offenbar hat auch Hr. Girard die dimolecularen Formeln nur deshalb gewählt, weil der Schwefelkörper zweifellos dem starren Methylmetaldehyd entspricht, welchen man früher als Dioxymethylen $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ zu betrachten gewohnt war, eine Ansicht, welche Hr. Butlerow, der sie ursprünglich aufgestellt, alsbald aber wieder verlassen hat, nachdem er meine Versuche über das Verhalten der Körper unter dem Einflusse der Wärme wiederholt hatte.

Obwohl nun die Versuche des Hrn. Girard für meine Ansicht, dass der Schwefelkörper der trimoleculare und nicht der dimoleculare Schwefelaldehyd der Methylreihe sei, weitere Stützen geliefert haben, so schien es mir gleichwohl wünschenswerth, noch eine bestimmtere experimentale Grundlage für dieselbe zu gewinnen. Zu dem Ende habe ich versucht, die Dampfdichte des Schwefelkörpers zu nehmen. Diese Substanz schmilzt allerdings erst bei 216° , allein sie beginnt schon bei weit niedriger Temperatur zu verdampfen. Im Anilindampf lässt sich der Körper nicht vergasen, wohl aber, obwohl auch nur mit grosser Schwierigkeit, bei 212° im Xylidindampf. Das gefundene Gasvolumgewicht, obwohl etwas hoch, erhebt die Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$ über jeden Zweifel.

	Theorie:	Versuche:		
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$	I.	II.
Gasvolumgewicht				
auf Wasserstoff bezogen	46	69	72	73.17
auf Luft bezogen	3.19	4.79	5	5.08.

*Nachschrift.***Zur Kenntniss des Sulfaldehyds der Aethylreihe.**

Die immerhin etwas hohe Zahl, welche bei der Dampfdichtebestimmung des geschwefelten Methylmetaldehyds gefunden worden war, hat mich bestimmt, auch das Gasvolumgewicht des geschwefelten Aethyl-

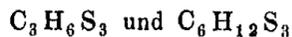
aldehyds zu bestimmen. Bisher hat man die Moleculargrösse desselben in der Regel durch die Formel C_2H_4S ausgedrückt. Die in der Methylreihe ermittelten Verhältnisse liessen aber mit Sicherheit voraussetzen, dass auch dieser Körper ein höheres Moleculargewicht besitzen werde. Der Versuch hat denn auch diese Voraussetzung in erfreulicher Weise bestätigt. Die geschwefelte Aethylverbindung ist, ebenso wie der Körper in der Methylreihe, trimolecular, wird also durch die Formel $C_6H_{12}S_3$ ausgedrückt. Die Gasvolumgewichtsbestimmung, welche ebenfalls im Xylidindampf ausgeführt wurde, ergab folgende Werthe.

Gasvolumgewicht	Theorie:	Versuche:	
	$C_6H_{12}S_3$	I.	II.
auf Wasserstoff bezogen	90	89.43	90
auf Luft bezogen	6.27	6.21	6.29.

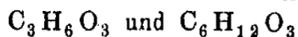
Es verdient bemerkt zu werden, dass sich die Aethylverbindung wesentlich leichter verdampfen lässt, als die Methylverbindung.

Da der Sulfaldehyd der Aethylreihe nach den angeführten Versuchen ganz unzweifelhaft eine trimolecular Verbindung ist, so kann man annehmen, dass sich bei seiner Bildung zunächst Paraldehyd erzeugt, der sich alsdann einfach schwefelt. Der Versuch hat gezeigt, dass sich der Paraldehyd in der That mit der grössten Leichtigkeit in den in Rede stehenden Schwefelkörper verwandelt.

Dürfen wir nun nach den Versuchen, die vorliegen, die beiden Schwefelverbindungen

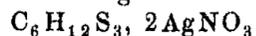


und die ihnen gegenüberstehenden Sauerstoffverbindungen



als analoge Aldehydmodifikationen in der Methyl- und Aethylreihe betrachten?

Was zunächst die Schwefelverbindungen anlangt, so stehen sie ihrer Bildungsweise sowohl als ihrer Dampfdichte nach einander so nahe, dass man versucht ist, sie als Analoge aufzufassen. Hierzu kommt noch die Aehnlichkeit der Silberverbindungen. Die von Weidenbusch analysirte Silberverbindung



entspricht in der That ihrer Zusammensetzung nach genau dem Silbersalze des geschwefelten Methylaldehyds, welches bei einem Ueberschusse von Silbernitrat entsteht. Wahrscheinlich existirt auch die Verbindung mit 1 Mol. Silbernitrat, obwohl sie bis jetzt, der viel grösseren Unbeständigkeit der Salze in dieser Reihe halber, nicht erhalten worden ist.

Vergleicht man andererseits den starren Methylaldehyd mit dem Paraldehyd der Methylreihe, so stellen sich schon weit tiefergehende Unterschiede heraus. Der auffallendste Unterschied ist immer, dass

sich der starre Methylaldehyd beim Vergasen alsbald in normalen Methylaldehyd verwandelt, welcher nach kurzer Frist wieder in die starre Modification übergeht, während sich der Paraldehyd der Aethylreihe unverändert vergasen lässt, so dass über seine Moleculargrösse kein Zweifel obwalten kann. Allerdings lässt sich der Paraldehyd durch Destillation mit etwas Schwefelsäure sehr leicht wieder in den normalen Aethylaldehyd zurückführen.

Fast näher noch als der Aethylparaldehyd steht indessen dem starren Methylaldehyd der Aethylmetaldehyd, die von Liebig beobachtete starre, unerschmelzbare Modification des Aethylaldehyds, welche durch Sublimation in schönen Krystallen erhalten wird. Im gasförmigen Zustande ist dieser Körper, wie Hr. Geuther und neuerdings noch die HH. Kekulé und Zincke nachgewiesen haben, ebenso wenig bekannt als der starre Methylaldehyd. Es war in der That dieses ähnliche Verhalten unter dem Einflusse der Wärme, welches mich veranlasste, den starren Aldehyd der Methylreihe mit dem Namen Methylmetaldehyd zu bezeichnen.

Uebrigens weicht auch der Aethylmetaldehyd von dem Metaldehyd der Methylreihe wieder in vieler Beziehung wesentlich ab. Der Methylkörper verwandelt sich beim Erhitzen vollständig in normalen Aldehyd, der beim Erkalten sehr langsam aber seiner ganzen Masse nach wieder in den starren Aggregatzustand übergeht. Bei der Einwirkung der Wärme auf den Aethylmetaldehyd andererseits bleibt stets eine kleine Menge unverwandelt und der gebildete normale Aldehyd erhält sich alsdann Tage lang unverändert, und wird wahrscheinlich erst wieder Metaldehyd, wenn er die Bedingungen findet, unter denen der Aldehyd überhaupt in Metaldehyd übergeht. Dies Verhalten lässt sich bequem bei der Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere beobachten. Die Bestimmungen, welche theilweise von den HH. Krämer und Pinner (I. II.), theilweise von Hrn. Hobrecker (III) ausgeführt wurden, ergaben folgende Zahlen:

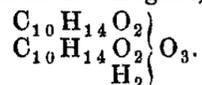
	Theorie:	Versuche:		
	C_2H_4O	I.	II.	III.
Gasvolumgewicht				
auf Wasserstoff bezogen	22	25.8	24.7	24.4
auf Luft bezogen	1.52	1.79	1.71	1.69

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass der Metaldehyd nahezu, aber nicht vollständig in den normalen Aldehyd übergegangen war, obwohl die Versuche bei ziemlich hoher Temperatur, nämlich theilweise im Anilin- (I u. III), theilweise im Xylidindampfe (II) ausgeführt wurden. Beim Erkalten des Apparates zeigte sich alsbald der obere Theil der Barometerröhre mit langen Nadeln des unveränderten Metaldehyds durchsetzt, allein bei weitem die grössere Menge desselben war und blieb in normalen Aldehyd umgewandelt.

164. W. Schlobusch: Notizen aus der Camphergruppe.

(Eingegangen am 4. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

1) Einwirkung von Alkalien auf Camphersäureanhydrid. Malaguti*) erhielt aus Camphersäureanhydrid mit ätzendem Kali ein Salz, welches er auf Grund der Krystallisationsformen für verschieden erklärt von dem gewöhnlichen camphersauren, obgleich die Metallgehalte beider Salze übereinstimmten. Er folgert daraus die Isomerie der betreffenden Säuren. Laurent**) entscheidet sich ebenfalls für die Verschiedenheit derselben. Er stellte aus dem Anhydrid ein Kalksalz mit etwas über 14 Proc. Ca dar, für welches er die Formel $C_{20}H_{27}Ca_3O_7$ vermuthet. Kekulé***) hält die Bildung eines intermediären Hydrates für möglich, der Dicamphylsäure



Ich erhielt sowohl das Kalisalz des Anhydride als das der gewöhnlichen Säure in denselben Gefässen in der Beschreibung Malaguti's entsprechenden Formen (breite Flitter und feine Nadeln). Die Metallgehalte beider, sowie der entsprechenden Bleisalze, zeigten sich nicht verschieden. Die freie Säure aus dem Anhydrid unterschied sich weder durch ihr Aeusseres, noch durch Reactionen mit den wichtigen Metallösungen von der gewöhnlichen Säure. Die Barytsalze beider Säuren, vermittelt Aetzbaryt und Fällung mit Alkohol erhalten, erscheinen als Conglomerate feiner Nadelchen ohne ersichtliche Verschiedenheit. Sie entsprechen beide der Formel $C_{10}H_{14}Ba_2O_4 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Beide geben allmählig etwas Wasser ab. Offenbar war das Laurent'sche Kalksalz ein saures, wie es z. B. auch Kemper †) aus Camphersäure erhielt, zu einer Formel $C_{10}H_{14}Ca_2O_4 + C_{10}H_{15}CaO_4$ passend. Es erscheint demnach die aus Camphersäureanhydrid erhaltene Säure identisch mit der gemeinen Camphersäure.

Durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak entsteht aus dem Anhydrid das Ammoniaksalz der Campheraminsäure. Das Bleisalz, daraus dargestellt durch Bleiacetat und Fällung mit Alkohol, entspricht den bestehenden Angaben. Ich erhielt es in fein krystallinischen Massen, oft zu kleinen Granulationen vereinigt. Die Analyse führte zur Formel $C_{10}H_{16}PbNO_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Die mittelst Kupfervitriol und Silbernitrat erhaltenen Salze fand ich, abweichend von den vorhandenen Angaben, schwer löslich in Wasser, besonders das erstere Salz, so dass sie direct beim Mischen der wässrigen Lösungen aus-

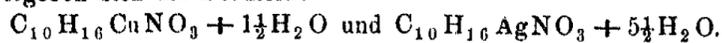
*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXII, 32.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. LX, 326.

***) Lehrb. d. organ. Chemie II, 457.

†) Jahresbericht von Will 1864, 403.

fielen. Letzteres zeigte sich krystallinisch und dunkelte am Licht. Es ergeben sich die Formeln:



2) Ueber ein nitrirtes Derivat des Camphers.

Die Mutterlaugen, welche ich bei Darstellung von Camphersäure nach dem gewöhnlichen Verfahren erhielt, gaben nach längerem Stehen eine Kruste von kleinen mattweissen Krystallkörnchen. Diese verwandelten sich bei öfterem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in ein Haufwerk dünner, unter dem Mikroskop prachtvoll durchsichtiger Rhomben. Diese Substanz, welche ich Anfangs geneigt war, für die von Blumenau*) beobachtete und von Schwanert**) theilweise untersuchte Säure zu halten, erwies sich als stickstoffhaltig und explosiv bei raschem Erhitzen. Bei langsamem Erwärmen verflüchtigt sie sich, sie ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, löslich in Alkohol, Aether und in Ammoniak, womit sie ein Salz bildet, welches durch Silbernitrat und Bleiacetat gefällt wird. Auch diese Verbindungen verpuffen bei starkem Erhitzen. Die Analyse ergab im Mittel zweier gut übereinstimmenden Verbrennungen und in einer Stickstoffbestimmung 35,8 pCt. C, 5,4 pCt. H, 16,5 pCt. N, Zahlen, welche, abgesehen von dem etwas zu hoch gefundenen Wasserstoffgehalt, nahezu einem vierfach nitriten Campher entsprechen. Der Körper fand sich in relativ geringer Menge in der Mutterlauge, und seine Gewinnung ward noch dadurch sehr erschwert, dass die übrigen mit niederfallenden Substanzen seine Löslichkeit in Wasser bedeutend erhöhen, so dass es mir nicht gelang, ihn aus weiteren Abdampfen derselben Mutterlauge in einiger Menge zu isoliren. Auch die Methode der fractionirten Fällung gab unbefriedigende Resultate. Ich bin damit beschäftigt, andere Wege aufzusuchen, um grössere Mengen des Körpers zu erhalten. Ich beabsichtige besonders, festzustellen, ob er als Zwischen- oder Nebenproduct zu betrachten ist und die Wirkung reducirender Agentien auf denselben zu studiren.

3) Ueber ein schwefelhaltiges Derivat des Camphers.

Schmilzt man Campher und alkoholische, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Ammoniaklösung in Glasröhren ein und erhitzt 8—10 Stunden gegen 130°, so zeigt sich der Röhreninhalt stark gelb gefärbt und mit weissen federförmigen Krystallen durchzogen. Dieselben lassen sich durch kalten Alkohol unter mässigem Verluste abwaschen und gleichen nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol täuschend den bekannten federförmigen Gestalten des Salmiaks. Mehrere Analysen des noch öfter umkrystallisirten Productes ergaben, aus verschiedenen Darstellungen, zwischen 68 und 69 pCt. C, 10 und 11 pCt. H,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVII, 119.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXVIII, 103.

18,8 und 19,4 pCt. S. Besondere quantitative Prüfungen ergaben die Abwesenheit von Stickstoff (0,39 pCt. N). Der Körper lässt sich gegen 220° theilweise unverändert destilliren; jedoch tritt dabei immer Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf, während schliesslich ein braunes Harz zurückbleibt. Das Destillat besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch; aus demselben lassen sich durch wiederholtes Krystallisiren wieder den ursprünglichen entsprechende, fast weisse Krystalle erhalten. Dieselben ergaben aus zwei verschiedenen Darstellungen 70,1 pCt. C, 9,8 pCt. H und 70,0 pCt. C, 9,9 pCt. H. Die ursprüngliche Schwefelammoniumhaltige Mutterlauge giebt mit Wasser eine Fällung, welche nach dem Verdunsten des überschüssigen Camphers einen honigartigen, von Krystallkrümelchen durchzogenen Syrup bildet, der der Handhabung bedeutende Schwierigkeiten darbietet. Ich bin mit der Untersuchung dieser Körper noch beschäftigt. Obgleich die oben angeführten Analysen keine scharfen Zahlen liefern, so glaube ich doch, dass sie genügen, die erwähnten Krystalle als Thiocampher $C_{10}H_{11}S$ anzusprechen. Durch Oxydation lässt sich ihm der Schwefel entziehen unter Bildung saurer Producte.

Ich hoffe diese vorläufigen Notizen bald vervollständigen und über eine Reihe anderer, die Camphergruppe betreffende Versuche berichten zu können, mit welchen ich beschäftigt bin. Ich kann bereits erwähnen, dass ich aus Borneol eine organische Base und aus Camphersäure vermittelst unterchloriger Säure eine gechlorte Säure erhalten habe. Auch habe ich Versuche über die Umsetzungen des Campherchlorides begonnen.

165. Julius Thomsen: Ueber die Constitution der Kieselsäure und der Flussssäure in wässriger Lösung.

(Eingegangen am 9. Juni; verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

Unter den Säuren, deren Neutralisationsphänomene und Basicität ich auf thermischem Wege untersucht habe, befindet sich auch die Kieselsäure. Aus meiner in diesen Berichten III S. 187 sich befindenden Mittheilung geht hervor, dass diese Säure ein von den übrigen ganz abweichendes Verhalten zeigt. Man wird sich erinnern, dass ich als allgemeines Gesetz für die übrigen 30 Säuren dargelegt habe, dass die Wärmeentwicklung, welche entsteht, wenn ein Molecül Natronhydrat in wässriger Lösung mit der Säure neutralisirt wird, mit der Menge der Säure proportional wächst, bis diese 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ Molecül beträgt, je nachdem die Säure eine 1, 2, 3 oder 4 basische ist; und umgekehrt, dass die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation eines Molecüls der Säure fast proportional der Natronmenge wächst, bis diese 1, 2, 3 oder 4 Molecüle je nach der Basicität der Säure beträgt.

Die zum Theil in den mitgetheilten Tafeln enthaltenen Resultate bezüglich der Kieselsäure sind nun folgende:

α	(NaOH Aq, α SiO ² Aq)	α	(α NaOH Aq, SiO ² Aq)
$\frac{1}{3}$	13,5	$\frac{1}{3}$	26,5
$\frac{1}{2}$	26	$\frac{1}{2}$	32,5
$\frac{2}{3}$	35,5	$\frac{2}{3}$	35
1	43	1	43
$\frac{3}{2}$	53	$\frac{3}{2}$	47
2	65	2	52
3	79,5	3	54

Die Zahlen bedeuten Hunderte von Wärmeeinheiten, was ich wie gewöhnlich durch die beiden Punkte hinter der Zahl bezeichne. Nun steigt wohl die Wärme in der ersten Tafel proportional mit α bis $\alpha = \frac{1}{2}$, und in der zweiten Tafel zeigt sich keine bedeutende Steigerung der Wärmemenge, wenn $\alpha = 2$ überschritten wird; nach diesem Verhalten würde man urtheilen, dass die Kieselsäure eine zweibasische Säure sei. Die Sache ist aber hier nicht so einfach; denn in der ersten Tafel steigt die Wärme sehr bedeutend mit wachsender Kieselsäuremenge und beträgt für 3 Molecüle das 3fache als für $\frac{1}{3}$ Molecül; ferner steigt in der zweiten Tafel die Wärme nicht proportional der Natronmenge bis $\alpha = 2$, sondern anfangs sehr schnell und später allmählig langsamer, ein Verhalten, das ganz von demjenigen der übrigen Säuren verschieden ist. Es geht vielmehr hervor, dass aus diesen Zahlen sich kein bestimmter Neutralisationspunkt für die Kieselsäure ableiten lässt. Wie ich in Pogg. Ann. Bd. 139, S. 203 gezeigt habe, lassen diese Zahlen sich durch eine Formel als hyperbolische Function der Molecül-Anzahl ausdrücken, so dass es wahrscheinlich wird, dass ein Molecül Natronhydrat mit einer sehr grossen (unendlichen) Menge Kieselsäure eine Wärmeentwicklung von 134^{''} geben würde, welche Zahl sehr nahe der Neutralisationswärme der Mehrzahl der Säuren entspricht.

Die Anomalie der Neutralisationsphänomene der Kieselsäure beruht sehr wahrscheinlich in der gleichzeitigen Wirkung des Wassers und der Säure aufs Natronhydrat. Nach meiner Mittheilung in diesen Berichten III S. 192 ist das Wasser als einbasische Säure und das Natronhydrat als ihr Natriumsalz anzusehen. Wird dann das Natriumsalz (Natronhydrat) gleichzeitig von den beiden Säuren (Wasser und Kieselsäure) angegriffen, so muss die Basis sich unter den Säuren nach ihrer Menge und Avidität theilen, wie ich es in meiner Abhandlung über die Berthollet'sche Affinitätstheorie (Pogg. Ann. Bd. 138, S. 65) näher gezeigt habe. Wenn nun die Avidität des Wassers bezogen auf

das Natron sehr gering gegen diejenige der Säure ist, so zersetzt diese eine (approximativ) äquivalente Menge Natronhydrat, und die Wärmeentwicklung wird dann proportional der Säuremenge; dieses ist der Fall bei der Mehrzahl der Säuren. Wenn aber die Avidität des Wassers verglichen mit derjenigen der Säure keine verschwindende Grösse ist, findet die Proportionalität der Zersetzung und der Wärmeentwicklung mit der Säuremenge nicht statt, und die Wärmeentwicklung folgt dann dem Gesetze der theilweisen Zersetzung, welche zu einer hyperbolischen Function führt (siehe a. a. O.). Die Wärmeabsorption, welche die Verdünnung der Lösung von kieselurem Natron begleitet, hat vielleicht ihre Ursache eben in dieser Zersetzung des Salzes.

Durch Neutralisation mit Natron lässt sich demnach die Basicität der Kieselsäure nicht ableiten. Unter den andern Reactionen der Kieselsäure habe ich diejenige mit Fluorwasserstoffsäure als geeignet zur Bestimmung ihrer Basicität untersucht.

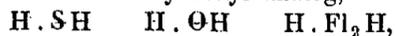
Die Reaction der Fluorwasserstoffsäure auf Kieselsäure in wässriger Lösung ist von einer starken Wärmeentwicklung begleitet; die Bildung der Fluorkieselsäure durch die Reaction von 1 Molecül Kieselsäure auf 6 Molecüle Fluorwasserstoffsäure ist von einer Wärmeentwicklung von 327° begleitet (siehe meine Abhandlung über die Kieselsäure in Pogg. Ann. Bd. 139, S. 215). Als ich die citirte Arbeit veröffentlichte, hatte ich nur die Reaction in diesem Verhältnisse untersucht; später habe ich aber die Reaction von 2 bis 12 Molecülen Fluorwasserstoff gegen ein Molecül Kieselsäure untersucht und ganz unerwartete Resultate erlangt. Man sollte nämlich glauben, dass die Reaction mit der Bildung der Fluorkieselsäure beendet sei; das ist aber bei weitem nicht der Fall, denn die Wärmeentwicklung steigt proportional der Menge der Fluorsäure, bis diese 8 Molecüle beträgt, und erst mit dem zehnten Molecüle Fluorwasserstoff ist die Reaction beendet. Folgendes sind die durch die Versuche bestimmten Werthe in Hunderten von Wärmeinheiten:

α	(Si O ² Aq, α F H Aq)
2	112 = α . 56
2,5	188 = α . 55
5	281 = α . 56
6	327 = α . 55
7,5	429 = α . 57
8	449 = α . 56
10	493 = α . 49
12	492 = α . 41

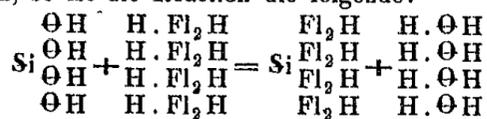
Die Wärmeentwicklung ist demnach sehr bedeutend; denn ein Molecül Kieselsäure giebt als Maximum 49300° oder etwa das Dreifache der Wärme, welche ein Molecül Natronhydrat mit Fluorwasserstoff zu entwickeln vermag. Die Proportionalität der Wärme mit der Anzahl der Flusssäuremolecüle ist so genau, wie es derartige Versuche nur gestatten, bis zum achten Molecül, etwa 56 Hundert Wärmeeinheiten für jedes Molecül; das neunte und zehnte zusammen geben eine Vermehrung von nur 44 Hundert Einheiten, und damit ist die Reaction beendet. Wie sind nun diese Phenomene zu deuten?

Nach meiner Meinung ist das Verhalten des Fluorwasserstoffs zur Kieselsäure analog demjenigen einer Säure zur Basis. Ist die Säure z. B. eine einbasische, die Basis eine mono-, bi- oder trivalente, dann ist die Wärmeentwicklung der Säuremenge proportional, bis diese 1, 2 oder 3 Molecüle beträgt. Es zeigt sich dieses bei der Reaction des Chlorwasserstoffs auf Natronhydrat, Baryhydrat und Eisenoxydhydrat, und es erklärt sich leicht die Proportionalität dadurch, dass die successive Substitution des Hydroxyls durch Chlor bei derselben Basis stets von derselben Wärmeentwicklung begleitet wird. Wenn nun das Kieselsäurehydrat dem Fluorwasserstoff gegenüber als polyvalente Basis auftritt, und man das Molecül des Fluorwasserstoffs als einbasisch annehmen wollte, dann müsste die Formel des Kieselsäurehydrats 8 Partikel (Halbmolecüle) Hydroxyl in gleichwerthiger Stellung enthalten, denn sonst würde die Proportionalität in der Wärmeentwicklung nicht stattfinden können; eine solche Formel der Kieselsäure liesse sich aber schwierig aufstellen.

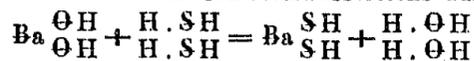
Betrachtet man dagegen das Doppelmolecül des Fluorwasserstoffs in wässriger Lösung als eine zweiatomige und einbasische Säure, dem Schwefelwasserstoff und dem Hydroxyl analog,



dann lässt sich die Proportionalität in der Wärmeentwicklung bis zum achten Molecül Fluorwasserstoff einfach erklären. Sieht man nämlich das Kieselsäurehydrat als tetravalente, vier Partikel Hydroxyl enthaltende Basis an, so ist die Reaction die folgende:



ganz analog der Reaction des Schwefelwasserstoffs auf Baryhydrat

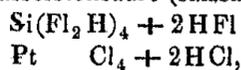


und es versteht sich leicht, dass die successive Substitution des Hydroxyls durch das Säureradical, Fl_2H oder SH , eine ihr proportionale Wärmemenge entwickelt.

Aus dem oben Entwickelten geht demnach als sehr wahrscheinlich hervor:

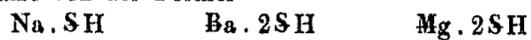
- 1) die Formel der Kieselsäure in wässriger Lösung ist der gewöhnlichen Annahme entsprechend $\text{Si}(\text{OH})_4$;
- 2) die Fluorwasserstoffsäure verhält sich in wässriger Lösung der Kieselsäure gegenüber als eine einbasische, zweiatomige Säure von der Formel $\text{H} \cdot \text{Fl}_2\text{H}$;
- 3) die normale Verbindung, welche durch die Reaction der Kieselsäure auf die Fluorwasserstoffsäure entsteht, entspricht der Formel $\text{Si}(\text{Fl}_2\text{H})_4$.

Mit dem achten Molecül oder viertem Doppelmolecül Fluorwasserstoff hört die Proportionalität der Wärmeentwicklung auf; diejenige, welche dem fünften Doppelmolecül entspricht, ist viel geringer, nämlich 44° gegen 112°, und entspricht sehr wahrscheinlich der Wärme, welche verschiedene Säuren durch die Reaction auf ihre normalen Salze entwickeln. Die Formel der also entstandenen Verbindung, welche dem Maximum der Wärmeentwicklung entspricht, ist derjenigen der Chlorplatinwasserstoffsäure (salzsaures Platinchlorid) analog

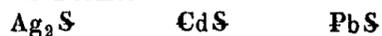


was theils eine Analogie zwischen Silicium und Platin darstellt, theils eine fernere Stütze für die Annahme eines Radicals Fl_2H darbietet.

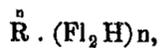
Ebenso wie der Schwefelwasserstoff sich dem Natron-, Baryt- und Magnesiahydrat gegenüber als einbasische Säure verhält und Schwefelwasserstoffsalze von der Formel



bildet, während er mit den Oxyden der schweren Metalle Schwefelverbindungen von der Formel



gibt, so verhält sich auch der Fluorwasserstoff; denn dem Kieselsäurehydrat und wahrscheinlich mehreren andern Hydraten gegenüber verhält er sich als einbasische Säure und bildet Fluorwasserstoffsalze von der Formel



während durch die Reaction auf andere Hydrate die Fluorverbindungen von der Formel



entstehen. Zur letzten Gruppe gehört das Fluornatrium $\text{Na} \cdot \text{Fl}$, während das saure Fluornatrium $\text{Na} \cdot \text{Fl}_2\text{H}$ sich der ersten Gruppe anreihet; die starke Wärmeabsorption bei der Reaction des Fluorwasserstoffs auf Fluornatrium in wässriger Lösung spricht ebenfalls für die Annahme, dass die Fluorwasserstoffsäure als Doppelmolecül Fl_2H_2 in wässriger Lösung reagirt.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Juni 1870.

166. L. Henry: Eine neue Methode der Darstellung von organischen Chlor-Bromverbindungen.

(Eingegangen am 9. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Der Sitzungsbericht der chemischen Gesellschaft zu Paris vom vergangenen 6. Mai, der in der Correspondenz aus Paris in der letzten Nummer dieser Berichte (S. 505) erwähnt ist, führt die Untersuchungen der HH. Friedel und Silva über verschiedene Chlor-Bromverbindungen der zweiwerthigen Kohlenwasserstoffe an.

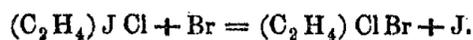
Die Veröffentlichung bestimmt mich meine Untersuchungen, die ich schon seit einiger Zeit, im Laufe meiner Studien über die Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren, über denselben Gegenstand angestellt hatte, mitzutheilen, obgleich dieselben noch nicht zu Ende geführt sind.

Man weiss, mit welcher Leichtigkeit das Chlorjod durch Addition mit ungesättigten Verbindungen im Allgemeinen sich verbindet: Hr. Simpson, der zuerst dieses Reagens in die Organische Chemie eingeführt hat, stellte unter anderen Derivaten das Chlorjodäthylen (C_2H_4) ClJ und das Chlorjodpropylen (C_3H_6) ClJ dar; ich selbst habe vor Kurzem verschiedene Körper beschrieben, die durch Addition des Chlorjods ClJ zu den Allylverbindungen entstehen; man weiss aber auch, auf der andern Seite, dass, wie das Chlor, obgleich wenig energisch, auch Brom das Jod aus seinen Verbindungen mit den positiven Radicalen im Allgemeinen austreibt.

In Anbetracht dieser beiden Thatsachen, nahm ich daher an, dass ein Princip einer leichtausführbaren Methode für die Entstehung wie auch für die Darstellung der Chlorbromderivate, bestehen müsse.

Die Untersuchung entsprach vollkommen der Erwartung; jedoch habe ich bis jetzt diese Methode nur mit dem Chlorjodäthylen (C_2H_4) ClJ und dem Chlorjodhydrin des Allyls (C_3H_5) (HO) ClJ versuchen können.

Brom reagirt lebhaft und schon in der Kälte auf Chlorjodäthylen, es genügt daher dasselbe in die Flüssigkeit zu giessen; das Gemisch erwärmt sich beträchtlich und bräunt sich sehr stark in Folge des in Freiheit gesetzten Jods. Anfangs wandte ich die beiden Körper im Verhältniss von einem Atom Brom auf ein Molecül Chlorjodäthylen (C_2H_4) J Cl nach folgender Gleichung an:



Der Versuch hat mich aber bald belehrt, dass, unter diesen Verhältnissen die Reaction unvollständig ist; auch siedet das Product, anstatt bei 110° , dem annähernden Siedepunkte des Chlorbromäthylens, zum grössten Theil über 115° und enthält noch viel unzersetztes Chlorjodäthylen, das bei 145° siedet.

Wahrscheinlich bildet sich Bromjod hierbei, was auch wohl anzunehmen ist, weil Brom und Jod, die sich weniger auffallend von einander unterscheiden als Chlor und Jod, nur sehr schwache Affinität zu einander zeigen. Zwischen Brom und Jod theilt sich der Rest $[(C_2H_4)Cl]$. Dasselbe kommt vor bei Reaction der Säuren oder der Basen auf die Salze, d. h. eine Base theilt sich zwischen beinahe gleichwirkende Säuren oder eine Säure zwischen Basen von wenig verschiedener Wirkung. Diese Erscheinung ist vergleichbar mit der partiellen Aetherificirung der organischen Säuren durch die Alkohole, ein Gegenstand, der so schön von den HH. Berthelot und Péan de St. Gilles*) untersucht worden ist.

Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Brom, ungefähr zwei oder drei Mal die theoretisch berechnete Menge genommen, wird das Jod ganz oder fast ganz aus dem Chlorjodäthylen $(C_2H_4)ClJ$ ausgetrieben; das Vermischen der beiden Flüssigkeiten bewirkt unter diesen Verhältnissen eine bedeutende Wärme, so dafs fast die Flüssigkeit zum Sieden kommt; merkwürdig jedoch ist es, dass, trotz der lebhaften Reaction, keine Bromwasserstoffsäure frei wird.

Nach dem Erkalten wird das Product der gewöhnlichen Behandlung unterworfen; nach Wegnahme des überschüssigen Broms und des in Freiheit gesetzten Jods durch kaustische Soda, Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium, erhält man fast reines Chlorbromäthylen $(C_2H_4)ClBr$, das nur noch einiger Rectificationen bedarf, um den Körper in vollkommen reinem Zustande zu liefern.

Man sieht voraus, dass die Eigenschaften dieses Körpers analog oder vielmehr intermediär denen des Chlor- und Bromäthylens sind.

Es ist eine klare, bewegliche, farblose Flüssigkeit, von süsslichem, angenehmen Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Seine Dichte ist bei $+10^0$ 1,700; es siedet bei gewöhnlichem Druck bei 108^0 (zwischen $106^0 - 110^0$). Seine Dichte und Flüchtigkeit liegt fast in der Mitte zwischen der des Chlor- und Bromäthylens:

	Dichte:	Siedepunkt:
$(C_2H_4)Cl_2$. .	1,247 bei 18^0	$84^0,9$
$(C_2H_4)Br_2$. .	2,1629 - 20^0	$132^0,6$
	<u>3,4099</u>	<u>217^0,5</u>
	Mitte 1,7049	108^0,7

Es ist kaum brennbar, sein Dampf brennt mit einer russigen, grün gesäumten Flamme, wie alle diese Körper im Allgemeinen.

Mit einer Lösung von alkoholischem Kali erwärmt, entwickelt es gechlortes Aethylengas $(C_2H_3)Cl$.

*) Comptes rendus Bd. III, S. 474.

Die Analyse dieses Körpers lieferte mir folgende Zahlen:

- 1) 0,5090 Grm. gaben 1,1760 Grm. Chlor und Bromsilber,
 2) 0,5268 - - 1,2226 - - - - -

Dies entspricht:

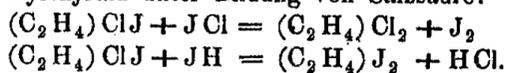
Berechnet:		Gefunden:	
(C ₂ H ₄) Cl Br		I.	II.
C ₂ = 24	16,72	—	—
H ₄ = 4	2,78	—	—
Cl = 35,5	} 115,5 80,48	80,49	80,54
Br = 80			
	<u>143,5</u>		
			<u>100,00.</u>

Ich habe gefunden, dass das Product sich ebenso in einem geschlossenen Rohre bei 120°, durch die Einwirkung des Chlorjodäthylens auf Quecksilberbromid HgBr₂ bei Gegenwart von Alkohol, bildet; man würde es auch ohne Zweifel erhalten, wenn man statt Quecksilberbromid HgBr₂, Kupferbromid CuBr₂ anwendet, worauf Hr. Oppenheim jüngst die Aufmerksamkeit der Chemiker gelenkt hat.

Das Chlorbromäthylen (C₂H₄) Cl Br oder das Chlorbromhydrin des Glycols (C₂H₄) (HO)₂, ist ohne Zweifel dasselbe Product, was man durch die Einwirkung von PCl₅ auf das Monobromhydrin des Glycols (C₂H₄) Br(HO) oder von PBr₅ auf das Monochlorhydrin des Glycols (C₂H₄) Cl(HO) erhalten würde. Mit diesen beiden Aethern des Glycols habe ich diese Reactionen noch nicht anstellen können.

Brom wirkt auf das Chlorjodhydrin des Allyls (C₃H₅)(HO)ClJ fast mit derselben Lebhaftigkeit und in derselben Weise ein, indem es das Chlorbromhydrin (C₃H₅)(HO) Cl Br liefert, das unter 200° siedet.

Die Chlorjodderivate scheinen mir geeignet zu sein, noch andere interessante Reactionen auszuführen; ich beabsichtige daher und behalte mir vor, diese Untersuchungen fortzusetzen; für jetzt füge ich noch zu dem, was ich schon über das Chlorjodäthylen mitgetheilt habe, die umgekehrten Reactionen hinzu, welche es bei Einwirkung des Chlorjods ICl und der Jodwasserstoffsäure HJ in wässriger Lösung erfährt: Chlorjod setzt es um in Aethylenchlorid (C₂H₄)Cl₂ unter Freiwerden von Jod, Jodwasserstoffsäure verwandelt es entgegengesetzt in Aethylenjodid unter Bildung von Salzsäure:



Diese Reactionen finden schon, wenngleich langsam, bei gewöhnlicher Temperatur statt.

Löwen, 5. Juni 1870.

167. L. Henry: Ueber das Tribromhydrin.

(Eingegangen am 13. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vor Kurzem theilte ich mit*), dass das Tribromhydrin des Glycerins, welches durch die Einwirkung von Phosphorpentabromid PBr_5 auf das Dibromhydrin entsteht, nicht isomer, sondern identisch ist mit dem Tribromhydrin des Allyls oder dem Tribromallyl.

Am Schlusse einer Arbeit über das Trichlorhydrin und dessen Isomere**), die Hr. Friedel in der Correspondenz aus Paris***) mittheilt, bespricht Hr. Berthelot das Tribromhydrin. Aufrecht haltend die Genauigkeit seiner früheren Untersuchungen bleibt er dabei, die Isomerie der beiden Tribromhydrine anzuerkennen und behauptet, dass, wenn ich das unter diesem Namen beschriebene Product nicht beobachtet hätte, sich dieses Product zersetzt oder sich nicht bildet unter den Bedingungen, unter welchen ich gearbeitet hätte.

Sehr gerne würde ich dies zugeben, aber nur unter zweifacher Bedingung:

1. Wenn die von Hrn. Berthelot für das Tribromhydrin angegebenen Eigenschaften eine Bestätigung fänden in denen, welche die Theorie und die am besten aufgestellten Analogien ihm ertheilen; aber es verhält sich nicht so. Ich glaube gezeigt zu haben, dass die Eigenschaften dieses Körpers wahrscheinlich dieselben des Tribromallyls sind.
2. Wenn ich wirklich unter ganz verschiedenen Bedingungen als Hr. Berthelot gearbeitet hätte: die isomeren Körper setzen sich in der That, so wie er es erwähnt und dafür Beispiele anführt, sehr leicht in einander um; ferner sind physikalische oder materielle Bedingungen einer Reaction oft von tiefer Bedeutung für die Natur des Körpers.

In diesem Falle würde die Umsetzung des Tribromhydrins in Tribromallyl eine Thatsache sein, analog derjenigen, welche von Hrn. Carius†) bei der Umsetzung des Bromäthylidens CH_2Br_2 in Brom-

äthylen CH_2Br durch Einwirkung lang anhaltender Wärme beobachtet worden ist.

*) Diese Berichte Jahrg. III S. 298.

**) Comptes rendus 28. Mai 1870 et Bulletin de la Société Chimique de Paris, Mai 1870.

***) Diese Berichte S. 418.

†) Annal. d. Chemie u. Pharm. CXXXI, S. 177.

Aber das Verfahren, das ich befolgte, um Tribromhydrin zu erhalten, unterscheidet sich in der That von dem, welches Hr. Berthelot angewendet hat, nicht in der Art und Weise der Darstellung und Bildung des Products, sondern einzig und allein in der Art der Reinigung.

Ich liess Phosphorpentabromid PBr_5 auf das Dibromhydrin einwirken, wobei die Reaction schon in der Kälte stattfand; bevor ich jedoch das Product destillirte und rectificirte, trennte ich es von dem gebildeten Phosphoroxybromid $POBr_3$, indem ich letzteres durch Wasser wegnahm. Hr. Berthelot dagegen destillirt das Rohproduct der Reaction, ein Gemenge von $(C_3H_5)_2Br_2$ und von $POBr_3$, das er alsdann mit Wasser behandelt und von Neuem rectificirt. Ich lasse seine eigenen Worte folgen, die, was er über seine Operationen angegeben hat, enthalten:

„Wenn man ein Gemenge von Dibromhydrin oder von Epibromhydrin und Phosphorperbromür destillirt^{*)}, so liefert das mit Wasser behandelte und darauf destillirte Product der Reaction:

1. zwischen 175° und 180° das Tribromhydrin $C_6H_5Br_3 = C_6H_8O_6 + 3HBr - 6HO$.
2. gegen 210° eine eigenthümliche Verbindung $C_6H_7Br_3O_2$, die entweder als ein Hydrat des Tribromhydrins $C_6H_5Br_3 + 2HO$, oder als bromwasserstoffsäures Dibromhydrin $C_6H_6Br_2O_2 + HBr$ ^{**)} aufgefasst werden kann.

Diese unbedeutende Differenz in der Reinigungsweise des Products einer und derselben Reaction soll genügen, um die Verschiedenheit der Eigenschaften, die zwischen dem Tribromhydrin, das er beschrieben hat, und dem, was ich erhalten habe, besteht, zu erklären! Ich glaube es nicht. Wenn man, um Trichlorhydrin aus Phosphorpentachlorid PCl_5 und Dichlorhydrin oder Epichlorhydrin darzustellen, das Rohproduct, das noch mit Phosphoroxychlorid $POCl_3$ vermischt ist, destillirt, oder wenn man vor der Destillation dies Oxychlorür durch Wasser wegnimmt, so ist doch wohl in beiden Fällen das erhaltene Trichlorhydrin ein und dasselbe.

Uebrigens, um mich vollständig über diesen Punkt zu unterrichten, habe ich von Neuem Tribromhydrin dargestellt, indem ich in derselben Weise gearbeitet habe, wie sie Hr. Berthelot angiebt.

Ich habe die Flüssigkeit, die ein Gemisch von $POBr_3$ und von $(C_3H_5)_2Br_2$, durch die Reaction von Phosphorpentabromid PBr_5 auf Dibromhydrin sich bildet, direct destillirt, aber ich habe nichts oder fast nichts zwischen 175° und 180° erhalten. Die Flüssigkeit fängt an bei 190° überzugehen, das Thermometer steht am Ende der Destil-

^{*)} Ich will noch bemerken, dass die Reaction in der Kälte stattfindet und vor jeglicher Destillation.

^{**)} Annal. de Chimie et de Physique, XLVIII, S. 320.

lation fast zwischen 205° und 207° . Alles dies erklärt sich leicht; Phosphoroxybromür siedet bei 195° und das Tribromhydrin bei 218° .

Das Destillationsproduct wurde mit Wasser behandelt, um POBr_3 wegzunehmen, darauf mit Soda gewaschen, getrocknet über Chlorcalcium, alsdann rectificirt und bei 210° destillirt. Der grösste Theil geht jedoch zwischen 215° und 220° über.

Dies ist dasselbe Product, das ich früher erhalten habe und das identisch ist mit dem Tribromallyl.

Niemals habe ich das Product des Hrn. Berthelot erhalten, das zwischen 175° und 180° siedet.

Die Einwirkung des Phosphorpentabromids PBr_5 auf das Epibromhydrin, eine Einwirkung, die sehr lebhaft ist, hat mir unter denselben Bedingungen ähnliche Resultate geliefert.

Ich möchte bemerken, dass es schwer ist, das Tribromhydrin im Zustande der absoluten Reinheit zu erhalten, d. h. vollständig farblos, neutral und zwischen 218° und 219° siedend. Dieser Körper ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und Wasser und es hält schwer, ihn durch Chlorcalcium zu entwässern, das auf ihm schwimmt; daher ist nothwendig ihn zu krystallisiren und zu rectificiren, nachdem man den flüssigen, unreinen Theil hat abtropfen lassen. Die Krystallisation und die spätere Rectification sind nothwendig, um ihn in einem Zustande von Reinheit zu erhalten, der hinreicht, ihn alsdann mit Erfolg analysiren zu können.

In feuchter Luft und in Berührung mit Wasser verändert er sich bei gewöhnlicher Temperatur, indem er sauer wird, auch verbreitet er alsdann schwache Dämpfe. Das ist nicht der Fall, wenn er frisch bereitet wird.

Immerhin halte ich mich für berechtigt, die Identität des Tribromhydrins und des Tribromallyls noch ferner zu behaupten und anzunehmen.

Ich möchte am Schlusse bemerken, dass dieser Punkt weit wichtiger ist, als er mir zuerst schien: Wenn das Tribromallyl verschieden ist von dem Tribromhydrin, so muss das Glycerin, welches man aus ihm erhalten kann, auch verschieden sein vom gewöhnlichen Glycerin. Bestimmt ist es, dass Hr. Wurtz die Identität dieser beiden Glycerine nachgewiesen hat. Wenn die Ausgangsproducte verschieden sind, so müsste man hierbei eine Verschiebung der Atome während der Umbildung des Tribromallyls in Glycerin annehmen.

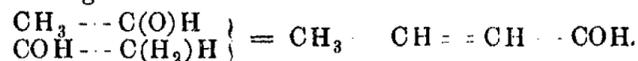
Uebrigens würde die Isomerie des Tribromhydrins und des Tribromallyls eine um so auffallendere Erscheinung sein, als sie allein und ganz ohne Beispiel dastehen würde mitten in der allgemeinen Identität oder strenger Analogie der correspondirenden Glycerin- und Allylverbindungen.

Loewen, den 10. Juni 1870.

168. Aug. Kekulé: Beiträge zur Kenntniss der Crotonsäuren.
(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen
am 13. Juni, verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, dass das unter Wasseraustritt entstehende Product der Condensation zweier Aldehydmolecüle (Bauer's Acraldehyd, Lieben's Aldehydäther) ein neuer Aldehyd ist, der durchaus nicht so leicht verharzt, wie man nach späteren Angaben von Baeyer *) glauben könnte, sondern sich durch Oxydation mit ausnehmender Leichtigkeit in eine feste Crotonsäure umwandeln lässt. Einige Betrachtungen, die ich in dieser wesentlich thatsächlichen Mittheilung nicht umgehen konnte, haben zu mancherlei Bemerkungen und selbst zu Prioritätsreclamationen Veranlassung gegeben, so dass ich heute, gegen meinen Willen, genöthigt bin, etwas ausführlich zu werden.

In der Bildung des Crotonaldehyds aus Aldehyd glaubte ich eine mit der seit lange bekannten und schon mehrfach interpretirten Synthese der Zimmtsäure analoge Reaction zu erblicken, — eine Analogie, die von Lwow **) nicht berücksichtigt wird — und ich gelangte so zu dem Bildungsschema:



Ich glaubte also diejenige Vorstellung über den Mechanismus der Condensationen, welche Baeyer ***) in seiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand ausführlich entwickelt, verwerfen und dafür die andre Auffassung, welche derselbe Chemiker in der Nachschrift zu dieser Abhandlung andeutet, und die er später vorzugsweise benutzt, für den vorliegenden Fall adoptiren zu müssen, obgleich ich im Allgemeinen der Ansicht bin, dass derartige Condensationen bald nach dem einen, bald nach dem anderen Gesetz, und vielleicht auch nach noch anderen Gesetzen erfolgen können.

Die so hergeleitete Formel des Crotonaldehyds schien mir nun ausserdem noch deshalb wahrscheinlich, weil ich glaubte von vornherein, und selbst ohne Versuch, die Ueberzeugung haben zu dürfen, dass die durch Vereinigung zweier Essigsäurereste entstehende Crotonsäure sich auch wieder in zwei Essigsäuremolecüle spalten werde. Ich war und bin noch der Ansicht, dass der in der Arithmetik unbestreitbar richtige Satz: $2 + 2 = 3 + 1$, in chemischen Dingen nur zulässig ist, wenn für jeden einzelnen Fall der besondere Beweis seiner Richtigkeit geliefert wird.

Wenn ich weiter in meiner früheren Mittheilung die Ansicht aus-

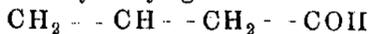
*) Ann. Chem. Pharm. Suppl. V. 81.

**) Diese Berichte, 1870, 96 und Zeitschr. f. Ch. 1870, 245.

***) Ann. Chem. Pharm. CXL. 306 und Suppl. V. 79.

sprach, die von Stacewicz beschriebene flüssige Crotonsäure sei wohl: $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$, so muss ich allerdings bekennen, dass ich mich darin zu voreiligen Schlüssen habe hinreissen lassen; aber man wird wohl berücksichtigen müssen, dass ich zu jener Zeit die Mittheilungen Anderer noch nicht mit dem Misstrauen aufnehmen konnte, welches sich mir in der Zwischenzeit aufgedrängt hat. Ich dachte damals, das Chloraceten existire, und Stacewicz habe aus ihm und Chloressigsäure eine Crotonsäure dargestellt. Da ich die Formel: $\text{CH}_3 - \text{CH}$, durch welche man das Chloraceten ausdrückte, für unwahrscheinlich hielt, so vermuthete ich, es sei polymer mit Vinylchlorid und wirke bei gewissen Reactionen als solches. Seitdem ich aber mit Dr. Zincke die Nichtexistenz des Chloracetens nachgewiesen habe, ist es mir und wohl auch Andern klar geworden, dass Stacewicz unreinen Crotonaldehyd für eine flüssige Modification der Crotonsäure angesehen hat. Dass durch Schmelzen dieses Productes mit Kali nur Essigsäure entsteht, worauf Paterno viel Werth zu legen scheint, will ich gerne glauben, aber ich finde in Stacewicz's Mittheilung*) keine Angabe darüber, dass er diesen Versuch wirklich angestellt hat.

Seit Veröffentlichung meiner früheren Notiz hat sich zunächst Lwow gegen meine Ansicht über die Constitution der aus Aldehyd entstehenden Crotonsäure ausgesprochen. Claus**) erklärte dann für die aus künstlichem Cyanallyl gebildete Crotonsäure die Formel



für unzweifelhaft, und meint, wenn die von mir dargestellte Säure mit der von ihm untersuchten identisch sei, so müsse Lwow's Interpretation als die richtige angenommen werden. Erlenmeyer***) geht etwas weiter; er setzt geradezu die Identität der beiden Crotonsäuren voraus und ist damit einverstanden, dass die von mir gebrauchte Constitutionsformel verworfen werde. Dabei hält er es jedoch immer noch für geeignet, darauf hinzuweisen, dass diese Formel, die er für irrig hält, zuerst von ihm gegeben worden sei. Mir war es, nach der Art wie Erlenmeyer diese Formel in seinem Lehrbuch giebt, so vorgekommen, als habe er für dieselbe keine besonderen Gründe und als lege er der einfacheren von den zwei Formeln, die er nebeneinander stellt, den geringeren Werth bei. Ich bin inzwischen in dieser Ansicht sogar bestärkt worden, weil Erlenmeyer diese Formel gerade jetzt fallen lässt, wo sie durch Thatsachen gestützt werden kann. Jedenfalls hat Erlenmeyer übersehen, dass ein Körper von der Formel, die er schrieb, nothwendig das Verhalten eines Aldehyds zeigen muss; während es Lieben, andererseits, entgangen war,

*) Zeitschr. f. Ch. 1869, 821.

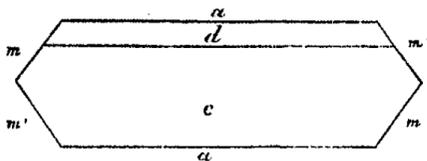
**) Diese Berichte 1870. 181.

***) ibid. 1870. 370 und Lehrbuch S. 312.

dass der von ihm dargestellte Aldehydäther sich thatsächlich wie ein Aldehyd verhält.

Statt alle die zahlreichen Betrachtungen, die über die Constitution der verschiedenen Crotonsäuren veröffentlicht worden sind, ausführlich zu discutiren, will ich im Nachfolgenden die Thatsachen reden lassen.

Der aus Aldehyd bereitete Crotonaldehyd liefert mit Silberoxyd crotonsaures Silber; er geht ausserdem durch directe Oxydation, sowohl bei Einwirkung von Sauerstoff als von Luft, leicht in Crotonsäure über. Die so dargestellte Crotonsäure ist fest und krystallisirbar; sie schmilzt bei 71° — 72° *). Der Siedepunkt wurde im Destillirkölbchen zu 180° — 181° gefunden; bei einer Destillation nach Kopp's Angaben zu 182° (corrigirt: $184^{\circ},7$); als der ganze Quecksilberfaden im Dampf stand zu 189° . Die Säure sublimirt in Gefässen, die der Sonne ausgesetzt sind, in grossen, rhombischen Tafeln; sie löst sich bei 19° in 12,47 Th. Wasser, und kann durch Verdunsten der wässrigen Lösung in wohlausgebildeten Krystallen erhalten werden. Hr. Prof. vom Rath ist so gefällig gewesen, die Form dieser Krystalle zu bestimmen und hat mir darüber Folgendes mitgetheilt.



Die Krystalle gehören dem monoklinen Systeme an; sie bilden unsymmetrische Prismen durch Vorherrschen der Flächen c und d ; zuweilen ist die Gestalt tafelartig durch Ausdehnung der Fläche c . Das verticale Prisma mm' ist stets nur niedrig; die Querfläche a ist nur sehr schmal, häufig fehlend. Beobachtete Flächen:

$$m = a : b : \infty c$$

$$a = a : \infty b : \infty c$$

$$c = c : \infty a : \infty b$$

$$d = a' : c : \infty b.$$

$$\text{Fundamentalwinkel: } m : c = 112^{\circ} 50'$$

$$m : m' = 107^{\circ} 30' \text{ (seitlich)}$$

$$c : d = 125^{\circ} 30'.$$

$$\text{Axenverhältniss: } a : b : c = 1,8065 : 1 : 1,5125.$$

$$\text{Axenschiefe (Verticalaxe zur Klinodiagonale): } 131^{\circ} 0'.$$

$$m : d = 97^{\circ} 56' \text{ ber.; } 97^{\circ} 40' \text{ gemessen.}$$

(anliegend)

Spaltbarkeit parallel c und a . (Die Winkelmessungen sind, in Folge der mangelhaften Flächenbeschaffenheit, nur annähernd.)

*) Zu allen Temperaturbeobachtungen wurde ein Thermometer verwendet, welches bei der Siedetemperatur des Wassers 1° zu hoch zeigte. Demgemäss, und

Beim Schmelzen mit Kali erzeugt die aus Aldehyd dargestellte Crotonsäure nur Essigsäure. Bei diesem Versuch wurde die durch einmalige Destillation des mit Schwefelsäure angesäuerten Productes gewonnene Säure zur Hälfte neutralisirt und durch nochmalige Destillation in 2 Theile getheilt. Das als Destillationsrückstand bleibende Salz lieferte ein Silbersalz, welches ganz das charakteristische Ansehen des essigsauren Silbers zeigte; aus der überdestillirten Säure wurde ein Silbersalz erhalten, welches selbst nach dem Umkrystallisiren kleine undeutliche Kryställchen bildete, eine Erscheinung, die ich öfter bei unreiner Essigsäure beobachtet habe und die sich willkürlich hervorbringen lässt, wenn man der Essigsäure Spuren anderer Säuren, u. a. auch Crotonsäure zufügt. Die Silbersalze aus dem Destillat gaben: 64,14 pCt., 64,17 pCt. Ag; die aus dem rückständigen Salz: 64,5 pCt., 64,54 pCt. und 64,6 pCt. Ag. Das essigsäure Silber verlangt: 64,6 pCt.; das propionsäure 59,7 pCt. Ag. — Aus 5 Gramm Crotonsäure wurden, bei einer Operation, die ursprünglich nicht quantitativ ausgeführt werden sollte, 6 Gr. Essigsäure erhalten (durch Titration bestimmt), während 7 Gr. hätten gebildet werden können.

Ueber die Crotonsäure aus dem Cyanallyl des Senföls liegen folgende Angaben vor. Will und Körner*) fanden den Schmelzpunkt bei 72°. Nach Bulk**) liegt der Schmelzpunkt bei 72°, der Siedepunkt constant 183°,8 (corrigirt 187°). Bulk findet, dass sich die Säure bei 15° in 12,07 Th. Wasser löst; er theilt Messungen von A. Knop mit, nach welchen die Krystalle dem monoklinen System angehören. Die Winkelangaben von Knop, so wie sie Ann. Chem. Pharm. 139, 62 gegeben werden, sind nun zwar offenbar mit gewissen Irrthümern behaftet, aber 4 von den 6 Winkeln, die Knop gemessen hat, stimmen mit den oben nach vom Rath's Messungen angegebenen sehr nahe überein: 113° (ungefähr); 107° (ungefähr); 126° 30' (ungefähr); 96° (ungefähr). — Bei einer solchen Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften kann an der Identität der beiden Crotonsäuren wohl kaum gezweifelt werden, und es darf also, selbst ohne Versuch, als sicher betrachtet werden, dass die Crotonsäure aus Senfölcyanallyl beim Schmelzen mit Kali nur Essigsäure liefern wird.

Dasselbe kann wohl auch von der Crotonsäure angenommen werden, welche Wislicenus***) aus β -Oxybuttersäure dargestellt hat, — Schmelzpunkt: 71° — 72°; Siedepunkt: 180° — 182° (corr.) — ob-

mit der Annahme, der Fehler sei constant, sind in der vorliegenden Mittheilung alle direct beobachteten Temperaturen um 1° erniedrigt worden. Die Differenz von 1° ist die geringste, welche die besten Thermometer, die wir uns hier verschaffen können, nach längerem Gebrauch zu zeigen pflegen.

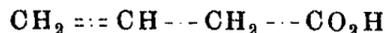
*) Ann. Chem. Pharm. CV, 12.

**) Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 62.

***) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 214 und Zeitschr. f. Ch. 1869, 326.

gleich Wislicenus diese Säure später als Allylameisensäure bezeichnet.

Was nun endlich die Crotonsäure aus synthetischem Cyanallyl angeht, so hat Claus*) wiederholt die Ansicht ausgesprochen, sie sei mit der aus Senfölcyanallyl dargestellten identisch, und auch Bulk**) sagt, er habe sich überzeugt, dass die aus synthetischem Cyanallyl dargestellte Crotonsäure im Wesentlichen dieselben Eigenschaften habe, wie die Säure aus dem Cyanallyl des Senföls. Andererseits versichert Claus***), die aus künstlichem Cyanallyl dargestellte feste Crotonsäure gebe beim Schmelzen mit Kali keine Spur von Essigsäure, sie zerfalle vielmehr in Propionsäure und Kohlensäure, woraus sich unzweifelhaft die Structurformel:



herleite, wie sie ja auch, nach der bis jetzt für die Allylverbindungen wohl allgemein gültigen Auffassung, *a priori* zu erwarten war.

Dass beide Angaben nicht gleichzeitig richtig sein können, liegt auf der Hand und es fragt sich nur, welche von beiden mit einem Irrthum behaftet ist. Ist etwa das synthetische Cyanallyl verschieden von dem im Senföl vorkommenden? Entstehen aus Allylverbindungen, ausser Liecke's Allylcyanid, zwei isomere Modificationen des Nitrils der Crotonsäuren? Oder hat vielleicht Claus aus einem an Propyljodid reichen Allyljodid ein Gemenge von Buttersäure und Crotonsäure dargestellt, so dass er beim Schmelzen mit Kali ein Gemisch von Buttersäure und Essigsäure erhielt, durch dessen weitere Verarbeitung er ein Silbersalz gewann, welches zufällig die Zusammensetzung des propionsauren Silbers zeigte? Hat er dabei Kohlensäure, die aus dem angewandten Kali herrührte, oder die aus einer Verunreinigung entstanden war, für ein wesentliches Spaltungsproduct gehalten? Es ist klar, dass diese Fragen nur durch eine sorgfältige Wiederholung der Claus'schen Versuche beantwortet werden können.

Für heute begnüge ich mich mit folgenden Angaben. Ich habe genau nach der von Claus gegebenen Vorschrift Allyljodid dargestellt, dieses in Allylcyanid umgewandelt, und das Product ohne weitere Reinigung verarbeitet, weil auch Claus auf Reindarstellung des Cyanids Verzicht geleistet zu haben scheint. Aus der mit Wasser überdestillirten Säure, welche Claus direct zur Darstellung der von ihm beschriebenen crotonsäuren Salze verwendet zu haben scheint, wurde die Säure mit Aether ausgeschüttelt und dann destillirt. Die Säure ging, ohne dass sich ein constanter Siedepunkt markirte, zwischen 170° und 195° über; in dem zwischen 180° und 195° übergegangenen Antheil bildeten sich beim Abkühlen unter 0° einzelne Krystalle, wie dies auch Claus an-

*) Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 58.

**) Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 68.

***) Diese Berichte, III, 181.

giebt. Da nun ein solches theilweises Erstarren, ebenso wie das fortwährende Steigen des Siedepunkts, nicht grade als Kriterium einer reinen Substanz angesehen werden kann, so habe ich das schwer lösliche Silbersalz dargestellt und aus diesem die Säure wieder abgeschieden. Die ätherische Lösung gab jetzt beim Verdunsten direct Krystalle; ein beträchtlicher Theil destillirte bei 180° — 185° über und erstarrte sofort krystallinisch; dabei markirte sich der Siedepunkt bei 182° ; eine gewisse Menge höher siedender Producte blieb beim Erkalten flüssig. Die zwischen Papier ausgepressten Krystalle schmolzen bei 72° .

Ein Schmelzversuch mit Kali wurde genau ausgeführt wie bei der Crotonsäure aus Aldehyd. Die mit Wasser überdestillirte Säure wurde zur Hälfte neutralisirt und nochmals destillirt. Der Destillationsrückstand gab ein Silbersalz, welches die charakteristische Form des essigsauren Silbers besass und 64,1 pCt. Ag lieferte; aus der überdestillirten Säure wurde, genau wie früher, ein klein krystallisirendes Silbersalz erzeugt, von 64,2 pCt. Ag. Dabei waren aus 0,36 Gr. Crotonsäure 0,38 Gr. Essigsäure erhalten worden, während 0,49 Gr. hätten gebildet werden können.

Man wird jetzt wohl zugeben, dass die Formel, durch welche ich die Constitution der festen Crotonsäure ausdrücken zu können glaubte, nicht so ganz unberechtigt gewesen ist; und weiter, dass ich nicht ohne Grund die Ansicht aussprach, dass mir alle theoretischen Betrachtungen, welche die Allylverbindungen als Grundlage benutzen, auf nicht ganz sicherem Boden zu stehen scheinen.

169. F. W. Daube: Ueber Curcumin, den Farbstoff der Curcumawurzel.

(Eingegangen am 13. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Der Farbstoff der Curcumawurzel ist bisher noch nicht im reinen Zustande dargestellt worden; man bezeichnete mit dem Namen Curcumin einen gelb färbenden, harzartigen Körper von wenig charakteristischen Eigenschaften *).

Es ist mir jetzt gelungen, reines krystallisirtes Curcumin darzustellen, und gebe ich nachstehend die Methode der Darstellung und die Eigenschaften des reinen Körpers.

Die gröblich zerkleinerte Curcumawurzel wird zunächst durch einen starken Dampfstrom von dem ätherischen Oel befreit, mit heissem Wasser gewaschen, so lange sich dieses noch färbt, abgepresst und getrocknet. Die in dieser Weise gereinigte Wurzel wird mit siedendem Benzol ausgezogen; man bedient sich dazu am zweckmässigsten

*) Berzelius, Jahresbericht XXIII (Vogel): Journal für Chemie CIII, 474 (Bolley, Suida und Daube).

eines grössern Mohr'schen Extractionsapparates, der bei einer Temperatur, nahe dem Siedepunkte des Benzols ausgesetzt wird. Die heisse benzolische Lösung scheidet beim Erkalten lebhaft orangerothe Krusten von Rohcurcumin aus. — Eine besondere Schwierigkeit zur Gewinnung des letzteren liegt darin, dass das Curcumin in Benzol nur sehr wenig löslich ist, 1 Theil davon bedarf 2000 Theile Benzol zur Lösung, es ist jedoch die Anwendung des Benzols nicht zu vermeiden, weil nur darin die in der Wurzel noch befindlichen harzigen Körper unlöslich sind. Was man bisher als Curcumin bezeichnete, ist ein Gemenge von einem Curcumin mit mehren Harzen. — Die Krusten von Rohcurcumin werden auf Fliesspapier abgepresst und in kaltem Weingeist aufgenommen, wobei kleine Mengen eines gelben flockigen Körpers zurückbleiben. Die filtrirte Lösung wird mit einer weingeistigen Lösung von Bleiacetat gefällt; dabei löst sich aber ein grosser Theil der Bleiverbindungen der freiwerdenden Essigsäure; zweckmässig setzt man deshalb vorsichtig Bleiessig zu, so aber, dass die Lösung noch schwach sauer reagirt. Der ziegelrothe Niederschlag von Bleicurcumin wird mit Weingeist gewaschen, in Wasser vertheilt und durch einen Strom Schwefelwasserstoff zerlegt. Dem Schwefelblei wird dann der Farbstoff durch siedenden Weingeist entzogen und die weingeistige Lösung langsamem Verdunsten überlassen.

In dieser Weise dargestellt, bildet das Curcumin Krystalle, die, soweit sich über dieselben ohne Messung ein Urtheil abgeben lässt, dem orthorhombischen System angehören. Es sind prismatische Formen, an welchen man die Flächen eines Prismas von ca. 100° stumpfen Winkel wahrnimmt, dessen spitze Ecken durch die Flächen eines steilen Brachydomas abgestumpft sind. Diese Flächen stellen sich zur Hauptaxe unter einem Winkel von ungefähr 42° , zwei Hemiflächen unter sich neigen sich also unter ca. 84° zusammen. An einigen Krystallen, besonders an dünnen, sind diese Dornenflächen nur schwach ausgebildet, so dass ein grosser Theil der scharfen Seitenkanten noch erübrigt, gegen welche sie sich herunterneigen; an anderen Krystallen sind diese Domenflächen länger ausgebildet, und es erscheint der Rest der scharfen Seitenkanten etwas gebogen. Die Krystalle haben scharf ausgebildete Kanten, spiegelglatte, perlmutter- bis diamantglänzende Flächen, sind entweder einzeln oder zu Büscheln gruppirt, haben einzeln bei durchfallendem Licht eine tiefweingelbe bis bernsteingelbe Farbe, die sich jedoch bei auffallendem Licht und dichter gefurchten Krystallen wie orange gelb ausnimmt. Bei auffallendem Lichte nimmt man unter dem Mikroskop einen schön blauen Lichtschein wahr, ähnlich dem des Orthoklas, Mondstein von Ceylon oder des Mikroklin von Frederikswärn. Bei Anwendung der Polarisation zeigt sich während der Kreisdrehung das obere Nicols ausser der gelben Farbe kein Wechsel; dreht man bei ge-

kreuzten Nicols die Krystalle auf dem Objectträger in ihrer eigenen Ebene, so sieht man, dass sie während einer Kreisdrehung viermal hell und viermal dunkel werden. Daraus geht zur Genüge hervor, dass die auch schon ohne Polarisation ganz rein aussehenden Krystalle mechanisch homogen sind und jeder einzelne derselben wirklich nur je ein Individuum ist, nicht etwa ein Aggregat, da sonst die Erscheinungen sich so ergeben müssten, wie sie von H. Fischer*) beschrieben werden.

Die bekannten Fluorescenzerscheinungen der Curcumatinctur wurden an einer Lösung von reinen Curcuminkrystallen eingehender beobachtet. Bei Untersuchung der Lösung im prismatischen Spectrum zeigte sich das auf der feinen Oberfläche der Lösung aufgefangene Spectrum weit über H hinaus verlängert. Vom rothen Ende des Spectrums bis gegen F hin bleiben die Farben des auffallenden Lichtes unverändert; von da an bildet das durch Curcuminlösung modificirte Spectrum einen graugrünen Streifen, auf welchem die Linien H und die dem ultravioletten Theil des Spectrums angehörigen L, M, N u. s. w. mit grosser Deutlichkeit sichtbar sind. Bei der prismatischen Zerlegung des modificirten Spectrums zeigte sich in der Zusammensetzung des graugrünen Streifens, der an Stelle der blauen, violetten und ultravioletten Strahlen auftritt, wenig Roth, während das blaue Ende fast ganz verschwindet. Dies secundäre, abgeleitete Spectrum entspricht am meisten dem von Uranglas, während bei der Vergleichung mit einer nach Goppelsröder bereiteten Morinlösung die letztere sich dadurch unterscheidet, dass das Ende deutlicher sichtbar ist.

Das Curcumin ist nicht sublimirbar; bei 165° C. beginnt es zu schmelzen und wird in höheren Temperaturen zersetzt. Die besten Lösungsmittel für Curcumin sind Weingeist und Aether; ein weniger gutes, aber sehr charakteristisches Lösungsmittel ist, wie oben angeführt, das Benzol. Concentrirte Mineralsäuren nehmen wenig Curcumin auf, aber lassen es nicht unverändert. In Alkalien löst sich der Farbstoff mit lebhaft rothbrauner Farbe und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Kalk- und Barytverbindungen erzeugen rothbraune Fällungen.

Die Bleiverbindung, dargestellt durch Fällen einer alkoholischen Curcuminlösung mit weingeistigem neutralem Bleiacetat, ist ein feurig-rother Niederschlag, der sich leicht in Essigsäure löst und durch einen Kohlensäurestrom langsam zersetzt wird, auch schon bei der Darstellung theilweise Zersetzung erleidet. Die übrigen Metallverbindungen ähneln der Bleiverbindung.

*) H. Fischer, Kritische, mikroskopische, mineralogische Studien. Freiburg 1869, pag. 63.

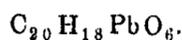
Die Elementaranalysen von, über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrockneten Krystallen ergaben:

	I	II	III	Mittel
Kohlenstoff	67,90	67,89	67,92	67,90%
Wasserstoff	5,66	5,76	5,70	5,70%
Sauerstoff	—	—	—	26,40%
				100,00%

Diese Resultate lassen sich in die Formel $C_{10}H_{10}O_3$ kleiden, welche erfordert:

C_{10} . . .	67,42%
H_{10} . . .	5,62%
O_3	26,96%
	100,00%

Von der oben beschriebenen Bleicurcuminverbindung wurden mehrere Bleibestimmungen nach verschiedenen Methoden gemacht; es konnte jedoch nicht mit Sicherheit daraus auf das Moleculargewicht des Curcumins geschlossen werden. Einige Bestimmungen näherten sich der Formel:



Durch Einwirkung verdünnter heisser Salpetersäure auf Curcumin erhält man Oxalsäure. Natriumamalgam entfärbt eine weingeistige Lösung vollständig.

Die mit reinem Curcumin erzeugten Farbenreactionen sind, wie zu erwarten stand, reiner und lebhafter, wie die der Curcumatinctur. Zur Prüfung der bekannten alkalischen Reaction der Curcuma mit den Krystallen bedient man sich am besten eines damit gefärbten (kalkfreien, schwedischen) Papiers. Lösungen von Alkalien erzeugen braunrothe Färbungen, die beim Trocknen einen Stich ins Violette annehmen. Wäscht man die durch Alkali veränderten Papiere mit verdünnten Säuren, so tritt immer, einerlei durch welches Mittel die alkalische Reaction erzeugt wurde, das ursprüngliche Gelb wieder hervor. Es bleibt nicht, wie früher angegeben wurde, eine schmutzig olivengrüne Färbung zurück; die Beobachtung einer solchen mag daher rühren, dass die Curcumatinctur ausser reinem Curcumin noch harzige Körper enthält, die eine derartige, durch Säuren nicht entfernbare Färbung zeigen. Die Farbänderung des Curcuminpapiers durch Borsäure ist durchaus verschieden von der durch Alkalien bewirkten, mehr noch die sie begleitenden Eigenschaften. Befeuchtet man Curcuminpapier mit Borsäure, so tritt, und zwar erst nach dem Trocknen, eine lebhaft rein orangerothe Färbung auf. Hat man das Curcuminpapier vorher angesäuert, so ist die Borsäurefärbung dunkler. Es rührt dies daher, dass verdünnte Mineralsäuren beim Eintrocknen auf Curcuminpapier eine schwärzliche Färbung geben, nicht aber dieselbe Färbung wie mit Borsäure. Wäscht man durch Borsäure ver-

ändertes Curcuminpapier mit verdünnter Säure, so bleibt die orange-rothe Färbung; lässt man eine schwach alkalische Flüssigkeit auf das Papier einwirken, so wird eine blaue Färbung, die aber rasch schmutzig grau wird, hervorgerufen. Bei den wenig zahlreichen charakteristischen Reactionen auf Borsäure erscheinen diese Unterscheidungen von der alkalischen Reaction nicht unwichtig, und mögen deshalb vergleichend hier zusammengestellt werden:

Veränderung des Curcuminpapiers
durch

Alkalien:	Borsäure:
I. braunrothe Färbung, beim Trocknen violett;	I. orangerothe Färbung, nur beim Trocknen hervortretend;
II. durch verdünnte Säuren verschwindet die Farbänderung, das ursprüngliche Gelb erscheint wieder;	II. durch verdünnte Säuren bleibende Färbung, nie dunkler werdend;
III. verdünnte Alkalien wie I.	III. verdünnte Alkalien verändern die orangerothe Färbung in Blau.

Die Veränderung der Farbe, welche durch Einwirkung kalter alkalischer Lösungen auf Curcumin hervorgerufen wird, kann durch Säuren wieder aufgehoben werden, dagegen wirkt die Borsäure tiefergehend auf den Farbstoff ein.

E. Schlumberger*) hat die Borsäurereaction in ihren quantitativen Verhältnissen studirt, und ohne Einwirkung von Borsäure und concentrirter Schwefelsäure eine Substanz erhalten, die er Rosocyanin nennt, weil sie durch die fuchsinrothe Farbe ihrer Lösungen und durch die blaue Farbe ihrer Metallverbindungen charakterisirt ist. Ich habe jetzt aus meinem Curcumin Rosocyanin erhalten, darf aber vorläufig noch nicht wegen meiner Analyse interpelliren. Reines Curcumin, sowie Rosocyanin lassen sich durch verschiedene Agentien in einen harzigen Körper von geringem Farbvermögen überführen, der am meisten geeignet scheint, die Beziehungen zwischen Curcumin und Rosocyanin zu erklären.

Mit der Untersuchung dieser Frage bin ich noch beschäftigt und behalte mir dieselbe vor.

Freiburg i. B., Universitäts-Laboratorium.

170. W. Knop: Notiz über Abkömmlinge von Eiweisskörpern.

(Eingegangen am 13. Juni; verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

Vor einiger Zeit (Berichte der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften vom 4. Febr. 1868) habe ich angegeben, dass sich die

*) Bull. soc. chim. (2) V, 194.

Eiweisskörper bei der Behandlung mit Schwefelweinsäure umwandeln. Bei den ersten Versuchen, welche ich in dieser Beziehung angestellt habe, wurde Hühnereiweiss mittels Alkohol coagulirt und in einem Gemisch von absolutem Alkohol und Schwefelsäure gelöst. Die weitere Arbeit hat ergeben, dass man bei solchem Verfahren eine zu grosse Menge Schwefelweinsäure erzeugt, um die Producte, auf welche es ankommt, rein erhalten zu können.

Ich habe später gefunden, dass man viel geringere Mengen Schwefelweinsäure gebraucht, wenn man die Eiweisskörper getrocknet und gepulvert anwendet. Man feuchtet das Pulver mit Chloroform an, übergiesst 100 Grm. desselben mit 200 Cub.-Centim. Schwefeläure, lässt 24 Stunden stehen, mischt unter die Gallert 200 Cub.-Centim. absoluten Weingeist oder ebensoviel Amylalkohol, und erwärmt im Wasserbade. Das Eiweiss löst sich bald. Man sättigt mit gepulverter Kreide, erwärmt einige Tage, nachdem man noch 150 Grm. krystallisirte Oxalsäure hinzugesetzt hat, auf dem Wasserbade, zieht das Pulver mit Wasser aus, sättigt mit Kalkhydrat und entfärbt mit Thierkohle.

Durch Eindunsten erhält man die rohe Kalkverbindung der Proteinsubstanz. Fällt man den Kalk durch eine Mischung von Aetzammoniak und kohlen-saurem Ammoniak aus, so erhält man beim Eindunsten die Ammoniakverbindung, die man in andere umsetzen kann.

Alle diese Verbindungen sind äusserst hygroskopische, nicht krystallisirbare Körper. Sie enthalten noch etwas Schwefel, ohne mit Barytsalzen in ungesäuerten Lösungen einen Niederschlag zu geben. Bei der Auflösung des Eiweisses in Schwefelweinsäure tritt ein Bruchtheil vom Stickstoff desselben in Form von Ammoniak aus; die mit überschüssigem Kalk gesättigte Flüssigkeit bräunt eine blanke Silbermünze, wenn man sie einige Stunden darin liegen lässt.

Leitet man Chlor in die concentrirte Lösung der Kalk-, Baryt- oder Ammoniakverbindung, so scheidet sich eine fast farblose Substanz, unlöslich in Wasser, aus, während ein anderer Theil der Verbindung lösliche Zersetzungsproducte liefert.

Ganz ähnlich verhält es sich, wenn man jene Verbindungen mit Brom behandelt. Jod löst sich in den concentrirten Lösungen derselben auch, und liefert jodirte Körper.

Ich halte es für möglich, dass diese im Wasser unlöslichen, gebromten und gechlorten Körper bestimmte Verbindungen sind, welche bei der Behandlung mit Silberoxyd oder Quecksilberoxyd sich weiter umsetzen lassen.

Aus diesem Grunde habe ich Veranlassung genommen, über die Existenz dieser Verbindung hier eine vorläufige Mittheilung zu machen.

Hlasiwetz und Habermann bemerken S. 495 des vorigen Berichtes vom 23. Mai, dass sie eine Untersuchung über die Producte begonnen haben, welche bei der Behandlung der Eiweisskörper mit

Chlor oder Brom entstehen. Es wird im Interesse des Gegenstandes wünschenswerth sein, wenn diese Chemiker in ihrer Weise fortarbeiten. Ich meinerseits werde versuchen, ob ich auf dem angegebenen Wege zu erspriesslichen Resultaten gelange. Die ursprünglichen Körper, welche die Behandlung der Eiweisssubstanzen mit Schwefelsäure und einem Alkohol liefert, sind unerquickliche, amorphe Verbindungen, welche den Reactionen anderer bewährter Mittel hartnäckig widerstehen.

171. C. Schorlemmer: Ueber Derivate des Hexylwasserstoffs.

(Eingegangen am 14. Juni.)

In meiner Arbeit über die Octylverbindung (Annal. Chem. Pharm. CLII, 152) habe ich gezeigt, dass die Alkohole, welche man aus den Sumpfgaskohlenwasserstoffen erhielt, bei der Oxydation, neben Säuren, welche eine gleiche Zahl von Kohlenstoffatomen im Molecül enthalten, auch Acetone liefern; eine Thatsache, welche sich nur dadurch erklären lässt, dass hier Gemische von primären und secundären Alkoholen vorliegen. Es erschien hiernach höchst wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Chlor auf diese Kohlenwasserstoffe sich zugleich primäre und secundäre Chloride bilden, und ich habe mir deshalb zur Aufgabe gesetzt zu ermitteln, unter welchen Bedingungen sich das eine oder das andere dieser Chloride bildet.

Diese Untersuchung ist noch lange nicht abgeschlossen; aber die Resultate, welche ich so weit erlangt habe, stimmen durchaus nicht mit anderen Angaben überein. Zur Erlangung entscheidender Ergebnisse war es vor allem erforderlich eine grössere Menge eines Kohlenwasserstoffs in Arbeit zu nehmen, und ich habe deshalb zu meinen Versuchen den Hexylwasserstoff C_6H_{14} aus Steinöl gewählt, da dieser Körper, der bekanntlich von Cahours und Pelouze ausführlich untersucht worden ist, sich am leichtesten in hinreichender Menge erhalten lässt.

Ich behandelte denselben mit Chlor in der Kälte und erhielt so das von Cahours und Pelouze beschriebene Hexylchlorid $C_6H_{13}Cl$, welches bei 125° — 126° siedet; ausserdem war aber auch eine bedeutende Menge eines zwischen 126° und 135° siedenden Productes vorhanden, aus dem sich keine Verbindung mit constantem Siedepunkte isoliren liess. Diese höher siedenden Antheile haften dem nieder siedenden Chloride hartnäckig an, indem dasselbe auch bei wiederholter Rectification immer einen Rückstand davon hinterlässt.

Das Chlorid mit dem Siedepunkt 125° — 126° lieferte, mit Kaliumacetat und Eisessig erhitzt, einen Essigäther, der zum grössten Theil bei der Destillation zwischen 158° und 162° überging; der Siedepunkt stieg zuletzt bis 170° ; nebenbei hatte sich viel Hexylen gebildet. Das zwischen 126° — 135° siedende Product gab bei gleicher Behand-

lung ebenfalls Hexylen und ein Acetat, das zwischen 160° — 170° destillirte. Nach Pelouze und Cahours soll Hexylacetat bei 145° sieden.

Ich habe nicht versucht aus diesen Essigäthern durch fractionirte Destillation bestimmte Verbindungen zu isoliren, da ich fand, dass man diesen Zweck sehr leicht erreicht, wenn man dieselben in die Alkohole verwandelt, welche ich daraus durch Verseifen mit weingeistiger Kalilösung erhielt.

Die aus den verschiedenen Antheilen erhaltene alkoholische Flüssigkeit, die mit Wasser wiederholt gewaschen und über geschmolzener Pottasche getrocknet worden war, liess sich durch Destillation leicht in zwei Theile trennen; die bei weitem grössere Menge kochte ganz constant bei 140° — 141° , und eine kleinere Menge zwischen 150° — 155° ; die dazwischen liegende Fraction war ganz unbedeutend. Die bei 140° — 141° siedende Flüssigkeit ist ein secundärer Hexylalkohol; mit Chromsäure in der Kälte oxydirt, verwandelt er sich in ein Aceton, welches bei weiterer Oxydation in Buttersäure und Essigsäure zerfällt. Diese Verbindung ist folglich Methylbutylcarbinol $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix} \text{CH.OH}$. Ob dieser Alkohol identisch ist mit dem, welchen Erlenmeyer und Wanklyn aus Mannit dargestellt haben und der bekanntlich dieselben Oxydationsproducte giebt, müssen vergleichende Versuche entscheiden.

Die Verbindung mit dem Siedepunkte 150° — 155° lieferte in der Kälte oxydirt kein Aceton, sondern eine beträchtliche Menge einer öligen Säure, welche, wie die Analyse des in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirenden Silbersalzes ergab, die Zusammensetzung der Capronsäure hat. Es ist hierdurch bewiesen, dass hier ein primärer Hexylalkohol vorliegt.

Cahours und Pelouze wollen nur diesen letzteren Alkohol erhalten haben; sie führen aber nicht an, unter welchen Bedingungen sie Chlor auf Hexylwasserstoff einwirken liessen. Ich habe gefunden, dass, wenn man mit Chlor allein in der Kälte operirt, man ebenfalls vorzugsweise das gegen 125° siedende Chlorid erhält; und ich bin so eben damit beschäftigt die Producte zu untersuchen, welche entstehen, wenn man siedenden Hexylwasserstoff mit Chlor allein und in Gegenwart von Jod behandelt.

172. C. Schorlemmer: Ueber eine eigenthümliche Bildung von Cetylalkohol.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Bei der trockenen Destillation eines Gemisches von Sebacinsäure und Aetzbaryt bilden sich, neben dem bei 124° siedenden Kohlen-

wasserstoff C_8H_{18} , noch verschiedene andere Producte, worunter ein fester Körper, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen, weissen Krystallen erhalten wurde. Analysen, welche Hr. Dearden ausgeführt hat, zeigen, dass denselben die Formel $C_{16}H_{34}O$ zukommt:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{16}	192	79,34	79,3	78,9
H_{34}	34	14,05	13,8	13,9
O	16	6,61	—	—
	<u>242</u>	<u>100,00</u>		

Dieser Körper wäre demnach Cetylalkohol und er besitzt in der That auch alle Eigenschaften dieser Verbindung; er schmilzt bei 49° und erstarrt wieder bei derselben Temperatur.

Die Bildung dieses Körpers ist jedenfalls sehr eigenthümlich und vielleicht um so mehr, als bekanntlich Cetylalkohol durch Einwirkung von Salpetersäure so leicht zu Sebacinsäure oxydirt wird. Ich gedenke diesen Alkohol vermittelst der obigen Reaction in grösseren Mengen zu gewinnen und näher zu untersuchen.

Correspondenzen.

173. Ch. Friedel, aus Paris am 15. Juni.

In der Sitzung der Akademie der Wissenschaften vom 23. März theilte Hr. H. Ste. Claire Deville die hauptsächlichsten Resultate seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Wasser auf Eisen mit. Er hat metallisches Eisen und Wasserdampf bei bekannten Temperaturen zusammengebracht und die unter diesen Umständen auftretenden Dampfspannungen gemessen. Er hat gefunden, dass die Tension des durch die Einwirkung von Eisen auf Wasser frei gewordenen Wasserstoffs bei einer gegebenen Temperatur constant ist, wie gross auch die Quantität des Eisens sein mag. Diese Thatsache schliesst die Wirkung von Masse, wie sie von Berthollet angenommen wurde, um gewisse Reactionen zu erklären, aus und stellt nach dem Verfasser eine neue Analogie fest zwischen den Veränderungen des Aggregatzustandes der Materie, in Folge von Verbindung, und denjenigen, die durch blosse Verdampfung bewirkt werden. Im Kurzen führe ich an, wie diese wichtigen Untersuchungen ausgeführt wurden.

In einer Glas- oder Porzellanröhre befand sich bei einer constant gehaltenen Temperatur ein Platinschiffchen, das metallisches Eisen enthielt. Dasselbe war dargestellt worden durch Reduction vermittelt Wasserstoffes aus dem Sesquioxid, das durch Calcination des Nitrats gewonnen war.

An dem einen Ende der Röhre war eine Art Glasretorte eingekittet, die Wasser enthielt und in Eis oder in Wasser tauchte, dessen Temperatur niedriger gehalten wurde als die des Laboratoriums war. Die Condensation des Wasserdampfes konnte demnach nur in dem Bauche der Retorte stattfinden; und da die Temperatur bekannt war, so ergab sich daraus die Tension des Wasserdampfes.

An dem andern Ende der Röhre war ein Manometer und eine Pumpe eingekittet, die gestattete die Röhre luftleer zu machen oder Wasserstoffgas hineintreten zu lassen. Dies geschah mittelst einer Quecksilberpumpe oder eines Sprengel'schen Aspirators. Die Beständigkeit der Temperatur wurde durch ein Oelbad oder durch einen Destillationsapparat mit Rücklauf erzielt, durch den die Porzellan- oder Glasröhre gelegt war, und in dem man das Sieden des Quecksilbers, Schwefels, Zinks oder Cadmiums unterhalten konnte, sei es durch Gas mit Hilfe des Schloesing'schen Regulators, sei es einfach in dem vom Verfasser beschriebenen Apparate zur Verbrennung von Petroleum. Für höhere Temperaturen genügte ein Petroleumapparat, der durch graduirte Hähne geregelt wird, um eine Hitze von sehr grosser Beständigkeit zu erzeugen.

Nachdem der Apparat ausgepumpt war, heizte man auf die gewünschte Temperatur und notirte die Tension der Gase. Wenn man schnell eine gewisse Quantität von Gas herausnahm, so stellte sich der augenblicklich verminderte Druck doch bald wieder her durch die Zersetzung einer neuen Quantität von Wasser, das aus der Retorte sich verflüchtigte. Umgekehrt, wenn man Wasserstoffgas in die Röhre einliess, so verminderte sich der augenblicklich vergrösserte Druck bald wieder und kam auf den früheren Punkt zurück.

Hr. Cailletet hat Untersuchungen über die Condensation der Gase bei hohem Druck angestellt, indem er sich seiner Hydraulischen Presse bediente. Die Gase befanden sich in einer Glasröhre, die selbst in eine stählerne Röhre eingelegt war. Um in der Röhre den Stand des Quecksilbers in Folge des Drucks zu markiren, bediente man sich folgenden Kunstgriffes. Die innere Oberfläche der Glasröhre ward vergoldet und das Quecksilber, das darin stieg, nahm die Vergoldung fort, genau bis zum Punkt, bis zu welchem es gestiegen war.

Ich werde einige von den Zahlen anführen, die bei 15° und mit 43,338 Cubikcentimeter Gas erhalten wurden, mit Wasserstoff und mit Luft.

Anzahl der Atmosphären:	Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz.	
	Wasserstoff:	Luft:
60	0,9810	1,0131
80		1,0118
160	0,9552	1,0098
200	0,9158	0,9990
300	0,8761	0,9465
400	0,8347	0,8672
500	0,7893	0,7927
705		0,6660

Sitzung vom 30. Mai.

Hr. Cloëz bringt eine Prioritätsreclamation vor in Betreff der Arbeit von HH. A. W. Hofmann und Olshausen über die Isomeren der Cyanursäure-Aether. Er erinnert daran, dass er die Darstellung eines isomeren Isocyanäthers angezeigt hat, und dass er sich das Studium dieses Körpers vorbehalten hat. (Siehe: Thèses de la Faculté des sciences de Paris 1866.)

Er hat auch bemerkt, dass durch Behandlung des Natriumäthylats mit einer ätherischen Lösung von Schwefelwasserstoffs man einen schwefelhaltigen Körper bekommt, welcher durch Chlorcyan zersetzt und mit Wasser aufgenommen ein Product zurücklässt, das andere Eigenschaften besitzt als die, welche von dem Sulfocyanüren bekannt sind.

Die HH. Gal und J. Gay-Lussac haben sich mit homologen Verbindungen der Weinsteinsäure und Aepfelsäure beschäftigt. Es ist ihnen gelungen, von der Adipin- und Suberinsäure höher oxydirte Säuren darzustellen, die sie als Adipinäpfelsäure, Adipinweinsteinsäure, Suberinäpfelsäure, Suberinweinsteinsäure bezeichnen. Die Adipinsäure auf 170° erhitzt mit einer angemessenen Menge Broms, liefert eine Bibromsäure, welche sich durch Wasser zersetzen lässt, und Krystalle der Adipinweinsteinsäure $C_6H_{10}O_6$ giebt. Diese Säure ist in Alkohol und Aether löslich, sehr löslich in heissem Wasser, ohne Drehungsvermögen. Ihre Lösung in Kali gegossen, veranlasst die Bildung eines Niederschlages, der analog dem Weinstein ist.

Wenn man halb so viel Brom auf Adipinsäure einwirken lässt, so erhält man die Monobromsäure, welche durch Kali zersetzt die Adipinäpfelsäure giebt. Diese letztere erhält man frei durch die Einwirkung von Salzsäure und Ausziehen mittelst Alkohol. Sie krystallisirt schlecht. Ihre wässrige Lösung giebt mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag, welcher beim Erhitzen in der Flüssigkeit schmilzt, und der in perlentmutterartigen Schuppen aus einer heissen Lösung von Bleiacetat auskrystallisirt. Diese letzteren haben die Formel $C_6H_8O_5Pb + 5H_2O$.

Die Suberinäpfelsäure und Suberinweinsteinsäure erhält man auf dieselbe Weise, sie krystallisiren nicht, ihre Salze sehr schlecht.

Hr. Scheurer-Kestner hat die Einwirkung der Salzsäure auf Knochensubstanz untersucht. Er hat gefunden, dass concentrirte kalte Salzsäure wie nach der gewöhnlichen Methode dargestellte Knochensubstanz auflöst und sie in ein Product verwandelt, welches weder die Eigenschaften des Gelatins, noch die irgend eines seiner bekannten Derivate besitzt. Verdünnte Salzsäure wirkt langsamer; aber erst dann, wenn die Lösung auf $1\frac{1}{2}$ Procent Salzsäure verdünnt ist, kann die Einwirkung als nicht stattfindend betrachtet werden.

Hr. Scheurer-Kestner hat mit so verdünnter Säure die Analyse der fossilen Knochen wieder aufgenommen, in welchen er die lösliche Knochensubstanz gefunden hat und beobachtet, dass sie einen nennenswerthen Gehalt davon enthalten, der unabhängig ist von jeglicher Säureeinwirkung.

Hr. Sacc giebt ein Verfahren für die Bereitung der Pyroweinsteinsäure an, welches darin besteht, 100 Gramm gepulverte wasserfreie Weinsteinsäure mit 100 Gramm Essigsäure auf einem Sandbade zu erhitzen, die Auflösung in eine Retorte zu giessen und bis zur Syrupconsistenz zu erhitzen. Der Rückstand setzt eine Menge kleiner Nadeln der Pyroweinsteinsäure ab.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 3. Juni.

Hr. de Clermont fügt einige Thatsachen zu dem hinzu, was schon von Hrn. Schützenberger mitgetheilt worden ist, betreffend die Einwirkung des Jodcyans auf Terpentinöl. Wenn Jod bei 60° bis 70° einwirkt, löst es sich in dem Oele und liefert ein Product, das im Vacuum destillirbar ist, und dieselben Eigenschaften besitzt, wie die Flüssigkeit, die von der Einwirkung des Jodcyans herrührt.

Hr. Prudhomme hat die Einwirkung des Essigsäurechlor auf Amylen studirt. Es bilden sich drei Verbindungen $C_5H_{10} \cdot C_2H_3O_2Cl$, $C_5H_9Cl \cdot C_2H_3O_2Cl$ und $C_5H_8Cl_2 \cdot C_2H_3O_2Cl$.

Wird Essigsäurechlor durch eine Kältemischung abgekühlt und in Amylen gegossen, so bildet sich ein in Wasser unlösliches, aber im Vacuum (4^{mm}) destillirbares Product. Der bei 102° siedende Theil hat die Zusammensetzung, welche der Formel $C_5H_9Cl \cdot C_2H_3O_2Cl$ entspricht.

Hr. Crafts beschreibt seine Untersuchungen über die Arsenikäther. Der Arsensäureäther wurde durch die Einwirkung von Jodäthyl auf arsensaures Silber erhalten. Man kann ihn destilliren bei einem Druck von 60^{mm} ; er siedet alsdann bei 148° ohne Zersetzung, und ist schwerer als Wasser. Er zieht Feuchtigkeit an und wird durch wässerigen Alkohol zersetzt. Die Arsenweinsteinsäure von D'Arcet scheint nicht zu existiren. Die Zersetzung liefert sofort Arsensäure. Trocknes Ammoniakgas liefert den Körper $(C_2H_5)_2NH_2AsO_3$, ein

Product, das begierig Wasser anzieht. Feuchtigkeit macht ihn in Alkohol unlöslich, indem sie ihn in $(C_2H_5)_2NH_4OAsO_3$ umsetzt.

Das Methylarseniat siedet bei 129° im Vacuum, das des Amyls lässt sich nicht destilliren.

Der Arsenigsäure-Aether kann erhalten werden, wenn man Arsenigsäure mit Kieselsäureäther auf 160° erwärmt, oder Jodäthyl mit arsenigsaurem Silber, oder endlich Natriumalkoholat mit Arsenbromür und Arsenchlorür. Man muss überflüssiges Arsenbromür anwenden, sonst zersetzt das Natriumalkoholat allen Aether. Der Aether und das Bromür können nicht durch fractionirte Destillation getrennt werden, obschon das eine bei 166° und das andere bei 220° siedet. Man muss sie mit trockenem Ammoniakgas behandeln, welches das Methylarseniat nicht angreift. Er ist schwerer als Wasser und leicht durch dasselbe zersetzbar.

Der arsenigsaure Methyläther siedet bei 120° ; der Amyläther zersetzt sich bei der Destillation. Wenn man den Aether mit Arsenchlorür mischt, so erwärmt sich die Mischung und siedet bei einer höheren Temperatur als die beiden Bestandtheile der Mischung.

Hr. H. Ste. Claire Deville theilt bei Besprechung einer sehr strengen und nach ihm ganz ungerechten Kritik der Wärmemessungsmethoden der HH. Favre und Silbermann, die im *Bulletin de la Soc. chim.*, April 1870 verzeichnet steht, folgende Beobachtungen mit.

Das Quecksilbercalorimeter ist ein vortreffliches Instrument, dessen man sich mit einer vollständigen Sicherheit bedienen kann, im Falle, dass die Untersuchungen nicht eine allzu lange Zeit in Anspruch nehmen und in Folge dessen eine zu lange Constanz der Temperatur erfordern. Aber bei Anwendung einer gewissen Vorsicht kann man mit Sicherheit auch Genauigkeit verbinden. Schon seit Jahren gebrauchen er, seine Freunde und seine Schüler dies Instrument, indem sie alle Vorschriften beobachten, wie sie von Hrn. Favre selbst mitgetheilt worden sind und mit Einführung einiger unbedeutenden Verbesserungen. Sie konnten so eine grosse Anzahl von thermochemischen Erscheinungen constatiren und messen, deren Richtigkeit nach anderen Methoden controlirt wurde, und die ihnen ein absolutes Vertrauen zu den Resultaten, die so erhalten werden, einflössten.

Der Apparat ist sehr bequem zu gebrauchen, von leichter Handhabung und ist eins von den Instrumenten, die im chemischen Laboratorium nicht durch complicirtere Apparate ersetzt werden können.

Was die Genauigkeit betrifft, deren das Quecksilbercalorimeter fähig ist, so hängt dieselbe ab vom Orte, wo es sich befindet und wird merklich grösser, wenn man dasselbe in einem Zimmer von sehr wenig veränderlicher Temperatur aufstellt, so wie dies in der *école normale* geschieht.

Sitzung der Akademie vom 6. Juni.

Hr. H. Ste. Claire Deville geht näher auf einige Resultate ein, die er bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung des Wassers auf Eisen erhalten hat. Wenn der Wasserdampf bei einer beständigen Tension von 4^{mm},6 bleibt, die dem Nullgrade entspricht, so tritt die Einwirkung auf das Metall schon bei 150°, wenn auch sehr langsam, ein. Bei 200° ist die Tension des feuchten Wasserstoffes 100^{mm} Quecksilber. Man muss mehrere Tage ununterbrochen erhitzen, um diese Grenze zu erreichen. Bei 260° hat der Wasserstoff eine Tension von 45^{mm}.

Im siedenden Schwefel (440°) beträgt die Tension 30^{mm}, und wird rasch erreicht; im siedenden Cadmium (860°) 17^{mm},7; im Zinkdampf (1040°) 13^{mm},5; endlich in der Nähe des Schmelzpunktes des Eisens erreicht man in einigen Minuten eine Tension von 9^{mm}.

Die Zersetzung des Wassers durch Eisen ist also um so schwächer, je höher die Temperatur gesteigert wird. Der Verfasser giebt noch andere Versuchstabellen an, die er bei verschiedenen Tensionen von Wasserdampf angestellt hat. Die Tensionen des Wasserstoffs steigen zugleich mit denen des Wassers, aber nicht proportional.

Hr. Fremy hat durch neue Untersuchungen constatirt, dass das Reductionsproduct, welches er durch Reduction von salpetrigsauren Salzen erhalten hat, ganz identisch mit dem Hydroxylamin des Hrn. Lossen ist.

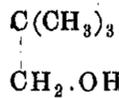
Hr. Des Cloizeaux, der vor einiger Zeit das Drehungsvermögen von Benzylkrystallen kennen gelehrt hat, während das Benzyl in Lösung inactiv ist, weist eine Reihe von hexagonalen und cubischen Körpern nach, die in Lösung Drehungsvermögen besitzen, aber nicht in Krystallen. Dies sind aus dem rhomboëdrischen System der Patchulikampher und der Menthenkampher, aus dem cubischen der Bornekampher, das Terecamphen von Berthelot und das Monochlorhydrat des Terpenthins.

174. V. v. Richter, aus Petersburg am 2/14. Juni.

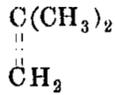
Die Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 7/19. Mai war die letzte vor den Sommerferien; es erklärt dieses, wenn ich theilweise über unvollendete Arbeiten zu referiren habe.

Hr. A. Butlerow hatte eine Abhandlung über die ungesättigten Kohlenwasserstoffe eingereicht. Die Ansicht der meisten Chemiker theilend, dass eigentlich freie Affinitäten des Kohlenstoffs nicht existiren, sondern dass in den ungesättigten Kohlenstoffverbindungen eine Bindung je zweier, oder je dreier Affinitäten stattfinden, hat Hr. Butlerow unternommen, diese Ansicht durch Facta weiter zu be-

gründen. Nach dieser Ansicht kann der (noch nicht erhaltene) Amylalkohol



keinen Kohlenwasserstoff C_5H_{10} liefern, es sei denn, dass eine ringförmige Bindung der Kohlenwasserstoffatome stattfindet. Ebenso kann aus dem Butylen



kein Crotonylen C_4H_6 entstehen. Aus diesem Butylen, von Hrn. B. Isobutylen benannt, versuchte er nun das Crotonylen zu gewinnen. Das Isobutylen wurde aus dem Gährungsisobutylenalkohol (siehe diese Berichte S. 422) dargestellt. Hr. B. berichtet hierbei, dass man nicht 1 Theil, sondern $\frac{1}{2}$ Theil trockenen Kalihydrates zur Zersetzung des Jodürs nehmen müsse. Das Bromid des Isobutylens $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$ wurde durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung in gebromtes Isobutylen $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}$ übergeführt. Letzteres, von Hrn. B. Isocrotylbromid genannt, ist eine farblose, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von eigenthümlichem allylartigem Geruche, die bei 91° ohne Zersetzung siedet. Die von Jaffé durch Erhitzen des Kalisalzes des Bromids der Angelicasäure gewonnene Verbindung $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}$, welche bis gegen 97° siedet, scheint damit isomer zu sein. Beim Erhitzen des Isocrotylbromids mit Natriumalkoholat oder mit alkoholischer Kalilösung auf 130° bildet sich kein Crotonylen, sondern Aethylisocrotyläther $\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Durch wässrige Kalilauge wird das Isocrotylbromid nicht angegriffen; beim Erhitzen mit festem Kalihydrat bildet sich ebenfalls kein Crotonylen, sondern entsteht unter Verharzung eine Säure. Der Aethylisocrotyläther bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist, einen eigenthümlichen Geruch besitzt und bei $92-94^\circ$ siedet. Das beim Erhitzen dieses Aethers mit Jodwasserstoff entstehende Jodür enthält Jodäthyl. Mit Brom verbindet sich der Aether zu einer schweren Flüssigkeit $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$. Diese Resultate stehen in Uebereinstimmung mit den oben ausgesprochenen Ansichten, dagegen widersprechen sie theilweise den Angaben von Caventou, welcher aus dem bei der Zersetzung des Amylalkohols durch Rothglühhitze gewonnenen Butylen, Crotonylen erhalten hat. Da nun Hr. Butlerow nachgewiesen hat (diese Ber. S. 96), dass in dem aus Amylalkohol gewonnenen Butylen Isobutylen enthalten ist, so muss das Crotonylen aus andern Butylenen entstanden sein.

Für das Isocrotylbromid bieten sich zwei Constitutionsformeln dar:



Um zu entscheiden, welche dieser beiden Formeln demselben zukommen, versuchte Hr. B. den Isocrotylalkohol darzustellen.

Essigsaures Kali wirkt bei 130—150° auf die alkoholische Lösung des Bromids nicht ein. Beim Erhitzen mit Silberoxyd findet unter Reduction von Silber Oxydation statt. Der Aethylcrotylätber wird durch Erhitzen mit Wasser nicht zersetzt; mit verdünnter Schwefelsäure dagegen erhitzt, bildet sich gewöhnliches Aceton. Diese Reaction scheint für die Formel 1) zu sprechen.

Bei der Oxydation des Isocrotylbromids, wie auch des Aethers, mittelst saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, bildet sich nur Essigsäure. Beim Erhitzen des Bromids mit Silberoxyd wurde eine Säure erhalten, deren Formel der Buttersäure entsprach. Mit trockenem Aetzkali erhitzt, ergab das Bromid ein Silbersalz, dessen Analyse dem capronsäuren Silber $C_6H_{11}AgO_2$ entsprach.

Hr. Butlerow hat ferner versucht, das Propylen $CH_2=CH-CH_2 = (CH_2)_3$ darzustellen. Er erhitzte dazu eine Mischung von Jodmethylen CH_2J_2 und Aethylen-Chlorür, -Bromür und -Jodür mit Kupfer, Natrium und Natriumamalgam, gekörntem Zink und Zinkstaub; in allen diesen Fällen wurde nur Aethylen erhalten. Es weist dieses darauf hin, dass das Molecül $(CH_2)_3$ nicht existiren kann.

Beim Erhitzen einer Mischung von Jodmethylen und Aethylidenchlorür mit Zinkstaub, wobei man die Bildung des Propylens $CH_3-CH=CH_2$ erwarten konnte, wurde nur Chlorvinyl C_2H_3Cl erhalten, welches sich ebenfalls beim Erhitzen des Aethylidenchlorürs allein mit Zinkstaub bildet.

Die HH. Beilstein und Kuhlberg haben folgende Körper dargestellt. Ein isomeres Nitrotoluidin durch Zersetzen des Nitro-metaacet-toluids durch verdünnte Schwefelsäure. Es krystallisirt in gelben Nadeln, schmilzt bei 127—128°, und giebt keine Salze. Durch Zersetzung der Diazoverbindung geht es in flüssiges Nitrotoluol über.

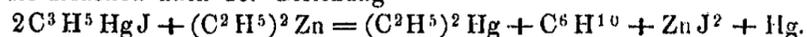
Das β -Toluyldiamin $C_7H^6(NH^2)_p(NH^2)_o$, erhalten durch Reduction des $C_7H^6(NH^2)_p(NO^2)_o$, schmilzt bei 88,5° und siedet bei 265°. Die durch Erhitzen von Parachlorbenzoessäure mit $SbCl^5$ auf 200° erhaltene Dichlorbenzoessäure ist identisch mit derjenigen, welche aus Dichlortoluol und aus Chlorbenzoessäure entsteht. Isomer mit dieser Säure ist die Dichlorsalylsäure, erhalten aus Chlorsalylsäure mittelst $SbCl^5$; dieselbe schmilzt schon unter Wasser und charakterisirt sich durch die grosse Löslichkeit ihrer Salze.

Hr. Beilstein theilte eine Methode mit zur Wiedergewinnung des Jods aus den Rückständen. Die Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und salpeterige Säure durchgeleitet. Aus dem Filtrate vom Jod kann man durch MnO^2 und Schwefelsäure das Brom abscheiden.

Ferner theilte Hr. Beilstein eine Untersuchung des Hrn. Iwanof-Gajewsky über das Curcumin mit. Schwefelkohlenstoff ent-

zieht der Curcumawurzel nur ein sauerstoffhaltiges Oel ($C = 80,2$, $H = 10,0$), welches bei $240-260^{\circ}$ siedet; Aether entzieht darnach das Curcumin. Durch fractionirte Krystallisation aus Aether oder Benzin gereinigt, bildet das Curcumin gelbe Krystalle, die bei 172° schmelzen. Die Analyse führte zu der einfachsten Formel C^4H^4O . Ausser dem Curcumin enthält die Curcumawurzel noch einen andern Farbstoff und Spuren eines Alkaloids.

Hr. Krasowsky hat versucht, unter der Leitung von Hrn. Butlerow Quecksilberdiallyl darzustellen. Beim Erhitzen von Jodallyl und essigsaurem Aethyläther und Natriumamalgam (festem und flüssigem) bildet sich $C^3H^5.HgJ$ und Diallyl. Beim Erhitzen von $C^3H^5.HgJ$ mit KJ bildet sich ebenfalls kein Quecksilberallyl, wie erwartet wurde, sondern Diallyl. In derselben Weise verläuft die Reaction beim Erhitzen einer Mischung von $C^3H^5.HgJ$ und C^3H^5J mit Eisenfeile oder gekörntem Zink; es bilden sich kleine Mengen Diallyl. Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf $C^3H^5.HgJ$ verläuft die Reaction nach der Gleichung

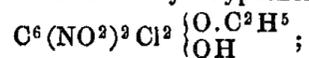


Im Quecksilberallyljodür kann, wie schon N. Zinin gezeigt hat, das Jod durch verschiedene Gruppen ersetzt werden. Mit Silberoxyd erhält man ein krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Oxydhydrat $C^3H^5.Hg.OH$. Beim Sättigen der wässerigen Lösung desselben mit Säuren erhält man krystallinische Körper, wahrscheinlich die Salze $C^3H^5.Hg.NO^3$, $C^3H^5.HgCl$, $C^3H^5.Hg.C^2H^3O^2$. Die Chlorverbindung ist schwerlöslich in Wasser und fällt beim Sättigen der Lösung mit Salzsäure aus.

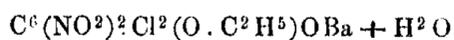
Herr Mureton hat einige Derivate der Dinitrobenzoesäure untersucht. Die Acetylverbindung des Diamidobenzamids $C^6H^3(NH.C^2H^3O)^2(CO.NH^2) + 2H^2O$ krystallisirt in langen weissen Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Die HH. Engelhardt und Latschinow haben durch gelindes Erhitzen von Trichlorphenol mit PCl^5 Di-trichlorphenyl-phosphorsäure erhalten. Das Baryumsalz derselben $(C^6H^2Cl^3)^2BaPO^4 + 3H^2O$ krystallisirt in feinen Nadeln. Beim Erhitzen von Trichlorphenol mit PCl^5 auf $180-200^{\circ}$ bildet sich Tetrachlorbenzol, welches bei 35° schmilzt und bei 250° siedet; es ist identisch mit dem β -Tetrachlorbenzol von Jungfleisch, erhalten aus $C^6H^5Cl.Cl^3$, und demjenigen von Otto, erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid. Beim Kochen desselben mit alkoholischer Kalilösung scheidet sich Chlorkalium aus.

Die HH. E. und L. haben ferner gefunden, dass die Verbindung $C^6(NO^2)^2Cl^3O.C^2H^5$ von Faust beim Kochen mit Sodalösung des Natriumsalz des Dinitro-dichlor-äthyl-oxyphenol liefert



letzteres wird durch Salpetersäure in der Form röthlicher Tropfen gefällt, die in der Kälte erstarren. Das Baryumsalz



scheidet sich in gelblichen Krusten aus.

Hr. Sorokin in Kasan hat die Einwirkung von HJ auf einige Haloidderivate des Aethylens und Propylens untersucht, in der Absicht die Vertheilung zweier verschiedener Haloide bei der Vereinigung mit unsymmetrisch construirten Kohlenwasserstoffen C^nH^{2n} zu erforschen. Das Chloridäthylen, erhalten durch Einwirkung von wässerigem Chlorid auf Aethylen, ist eine bei 140° siedende Flüssigkeit. Beim Erhitzen desselben mit concentrirter JH-Säure, wird nicht das J durch H ersetzt, wie man erwarten konnte, sondern es bildet sich Aethylen und Aethylenjodür. Beim Erhitzen von $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$ mit HJ bildet sich hauptsächlich $\text{C}^2\text{H}^4\text{J}^2$. Bei der Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf $\text{C}^2\text{H}^4\text{ClJ}$ wird Aethylen erhalten.

Das Chlorjodpropylen aus Propylen (aus Isopropyljodür) siedet unter theilweiser Zersetzung bei $148-149^\circ$. Beim Erhitzen desselben mit Jodwasserstoffsäure bildet sich Isopropyljodür. Es bleibt mithin noch unentschieden, welche der beiden Formeln, $\text{CH}^3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ oder $\text{CH}^3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}^2\text{J}$ dem Chlorjodpropylen zukommt.

175. R. Gerstl, aus London am 20. Juni.

Die in meiner jüngsten Mittheilung enthaltene kurze Notiz betreffend eine Arbeit von Dr. Mills möge hier mit folgenden Andeutungen ergänzt werden. Behandelt man ein salpetersaures Salz, etwa salpetersaures Bleioxyd, mit Phosphoroxchlorid, so erhält man neben anderen Producten einen Rückstand von Phosphoroxyd und einem metallischen Chlorid. Das Verhältniß dieser zwei Producte zu einander ist, wenn man die unvermeidlichen Experimentalfehler in Rücksicht zieht stets ein konstantes für jedes Nitrat. Aus diesem Verhältniß leitet sich ein Quotient α in der folgenden Weise ab:

$$\alpha = \frac{\text{Gewicht des Chlors}}{\text{Gewicht des Phosphoroxys}} = \frac{\text{Gewicht des Chlors}}{\text{Gewicht des Phosphoroxys}} \times 4.06$$

Dieser Quotient, der für jedes salpetersaure Salz ein verschiedener ist, wird vom Autor als der „Coefficient der chemischen Thätigkeit“ bezeichnet. Die Daten, von denen α abgeleitet wird, sind neu mit jedem neuen Experimente, und abhängig von Zeit, Grad der Temperatur, Zustand des salpetersauren Salzes und anderweitigen Bedingungen. In der folgenden Tabelle ist dieser Coefficient für die salpetersauren Salze einiger Metalle angegeben. S bedeutet

den Formelwerth des Salzes, und Q den Quotienten, erhalten, wenn man diesen Werth durch den entsprechenden Coefficienten dividirt.

	α	S	Q
{ Thallium	8.76	265.30	30.29
{ Silber	5.48	169.04	31.01
{ Blei	5.17	165.56	32.02
Rubidium	2.38	147.40	61.93
Cäsium	2.21	195.01	88.24
{ Kalium	1.99	101.14	50.82
{ Natrium	1.70	85.05	50.03
Lithium	1.61	69.00	42.86

In der Silbergruppe ist der mittlere Werth von $Q = 31.11$, und da $Q = \frac{S}{\alpha}$, so ist $\alpha = \frac{S}{Q}$, im gegenwärtigen Falle $\alpha = \frac{S}{31.11}$. Für

die Kaliumgruppe ergibt sich $\alpha = \frac{S}{50.42}$. Es ist somit in jeder Gruppe von Nitraten die chemische Thätigkeit in geradem Verhältnisse zum Formelwerthe. Es ist fernerhin klar, dass, mit Ausnahme des salpetersauren Rubidiums, die Zahlen für α und S in derselben Ordnung zu- und abnehmen. Die Q-Columne ist eine unvollständige, arithmetische Reihe, deren erstes Glied wahrscheinlich den Werth von 6.258 besitzt. Hieraus folgt

$$Q = m \cdot 6.258,$$

wo m eine ganze Zahl ist. Nun führt Dr. Mills Gründe an, die Zahl 6.25 als identisch anzusehen mit Dulong und Petit's Constanten der spec. Wärme. Da überdies das Produkt von spec. Wärme und Formelwerth $n \cdot 6.25$ ist, und m grösser als n ist, so hat man, wenn $m = xn$, und s als die specifische Wärme eines Nitrats angenommen wird,

$$\begin{aligned} Q &= xn \cdot 6.25, \\ \text{allein } Ss &= n \cdot 6.25, \\ \text{somit } Q &= x Ss, \\ \text{und } \alpha &= \frac{S}{Q} = \frac{S}{x Ss} = \frac{1}{xs} \end{aligned}$$

als den Ausdruck von chemischer Thätigkeit in Einheiten von specifischer Wärme. Vergleicht man die Coefficienten (α, α^1) für je zwei Nitate, so erhält man die folgenden Relationen:

$$\frac{\alpha}{\alpha^1} = \frac{m^1}{m} \frac{S}{S^1} = \frac{x^1 s^1}{xs},$$

und diese Formeln stimmen sehr gut überein mit den Versuchen. Ist $m = m^1$ und $x = x^1$, so hat man den einfachen Ausdruck

$$\frac{\alpha}{\alpha^1} = \frac{S}{S^1} = \frac{s^1}{s}.$$

Die Werthe von Q sind genau äquivalent zu einander in Bezug auf chemische Thätigkeit. Der Autor glaubt, dass sein α jener Grösse entspricht, welche von Bergmann als die „Wahlfunction der chemischen Anziehungskraft“ bezeichnet wurde. Dr. Mill's Memoir schliesst mit der Hindeutung, wie die hier nur flüchtig berührten Schlüsse generalisirt werden können.

In der Chemischen Gesellschaft kamen die folgenden Arbeiten zum Vortrage:

J. Bill „Ueber Gährung.“ Der Verfasser hat eine Reihe von Experimenten über diesen Gegenstand angestellt. In erster Reihe handelte es sich darum, zu unterscheiden, welcher Natur die Fermente seien, die durch verschiedenartige Eiweisskörper in Zuckerlösungen hervorgerufen werden können. Wurde Eiweiss vom Ei mit Rohrzuckerlösung vermischt, so entstanden in der Flüssigkeit Fungoidzellen, verschieden von gewöhnlicher Hefe, und von sehr geringer Fähigkeit Gährung zu erregen. Eiweiss von Weizen- und Gerstenkörnern brachte dasselbe Resultat hervor, nur mit dem Unterschiede, dass die gebildeten Zellen mit Parasiten bedeckt waren. Wurde Eiter als Hefe gebraucht, so ergaben sich ebenfalls Zellen-Organismen, allein ohne Gährung einzuleiten. Bessere Resultate wurden mit Schimmel — von feuchtem Malz und von Citronen — erreicht; die Schimmel-Hefe erzeugte in einer Traubenzuckerlösung ungefähr 8 pCt. Alkohol.

Weiter wurden Versuche unternommen um die relative Intensität verschiedener Fermente zu bestimmen. Es ergab sich aus denselben, dass die im Traubensaft existirende Hefe die bei weitem wirksamste ist. Die mit Traubenmost angestellten Versuche brachten Dr. Bill zu der Ansicht, dass dem Moste in allen Fällen eine gewisse Menge von Traubenzucker zugesetzt werden solle, damit dieser die im Traubensaft enthaltene Hefe erschöpfe und damit den Wein haltbarer mache. Schliesslich wurden Experimente gemacht zu erfahren, ob eine Aenderung des Bodens Einfluss auf die verschiedenen Fermente habe. Obgleich diese Versuche noch nicht abgeschlossen sind, so glaubt doch der Verfasser aus den bisherigen Beobachtungen ableiten zu können, dass jedes Ferment seinen Lieblingsboden habe.

Prof. Williamson gab anlässlich dieses Vortrages ein ganz kurzes Resumé über den heutigen Stand des Wissens über die Hefe. Sie wird eine Pflanze genannt, obgleich sie in allen ihren Functionen animalisch ist; sie nimmt complicirte Substanzen auf und scheidet wieder complicirte aus; sie erfordert nicht Licht zu ihrem Lebensprocesse und absorbirt auch keine Wärme, sondern giebt solche vielmehr ab. Unter Hinweisung auf Liebig's neuerlichen Aufsatz über die Gährung, machte Williamson die Bemerkung, dass Liebig in dieser Publication seiner ältern Ansicht über den Vorgang bei der Gährung ganz und gar nicht Erwähnung thut, somit dieselbe wohl aufgegeben habe.

Dr. Heisch, „Ueber Organismen im Brunnenwasser.“ Durch zufällige Umstände ward der Verfasser zu der Entdeckung geleitet, dass, wenn man einige Tropfen von Cloakenwasser in eine Zuckerlösung bringt, in derselben eine mit Entwicklung von Buttersäuregeruch verbundene Gährung erregt wird, und dass die Flüssigkeit sehr bald mit Zellengebilden erfüllt ist. Versuche mittelst anderer Stoffe gleiche Zellen in einer Zuckerlösung hervorzubringen, gaben negative Resultate. Filtriren durch schwedisches Papier beseitigt diese Organismen nicht; Kochen zerstört die Lebensfähigkeit nicht im mindesten. Bis jetzt wurde bloss Filtriren durch eine Schichte von Thierkohle erfolgreich gefunden, allein die Kohle muss von Zeit zu Zeit der Luft ausgesetzt werden, sonst verliert sie jene Eigenschaft.

W. Hermann „Ueber die verschiedenen Methoden, die Kohle im Eisen zu bestimmen.“ Der Verfasser hat im Verlaufe seiner Studien über die vortheilhafteste Art Eisen und Stahl zu analysiren die Wahrnehmung gemacht, dass die sogenannte colorimetrische Methode von Eggertz viele Unregelmässigkeiten in der practischen Ausführung darbietet. Eine der bedeutenderen Schwierigkeiten in diesem Processe, herrührend von der Veränderlichkeit der Normallösung wurde bereits vor einiger Zeit von Valentin beseitigt, der eine Lösung von Indigoschwefelsäure, welche durch Sonnenlicht Zersetzung erlitten hatte, mit vielem Erfolge in Anwendung gebracht hat. Die Substitution einer stabilen Normallösung für eine veränderliche war ein Gewinn, aber trotzdem erwies sich die Methode als unverlässlich in Fällen, wo ein Eisenmuster einen ziemlich hohen Kohlengehalt besass. Um die Resultate in diesen Bestimmungen zu controliren, unternahm der Verfasser das Analysiren derselben Muster nach verschiedenen Methoden. Er versuchte zuerst die als Elliot'sche bekannte (beschrieben in der neuen Ausgabe von Fresenius' Quantit. Analyse), aber das Waschen der abgeschiedenen und auf einem Asbestfilter gesammelten Kohle ist äusserst langwierig, und der Process im Ganzen erfordert viel zu viel Mühe und Aufmerksamkeit. Es wurde somit zu einem directen Bestimmungsverfahren geschritten und das Eisen im Sauerstoffstrome verbrannt. Da die hierbei erzeugte Hitze so gross war, dass die besten Glasröhren beim Abkühlen zersprangen, so wurde eine Platinröhre in Anwendung genommen und in dieselbe das Eisen in einem Platinschiffchen eingetragen. Das zu bestimmende Eisen wurde mittelst einer Feile zu Spähnen geschnitten; die Anwendung einer solchen Feile verringert die Gefahr des Abbrechens der Zähne und giebt auch Spähne von dünnen Blättchen, in welchem Zustande das Eisen sehr rasch oxydirt wird. Das nach der Verbrennung im Schiffchen zurückgebliebene Eisenoxyd kann als Kriterium für die Vollständigkeit der Verbrennung benutzt werden; stimmt das Gewicht desselben mit der von der Theorie erforderten Zahl überein,

so wurde alle Kohle in Kohlensäure überführt; findet sich ein Unterschied bei solcher Vergleichung, so kann das Schiffchen wieder in die Verbrennungsröhre gebracht und die Analyse zufriedenstellend beendet werden. Keine andere Methode bietet ein so einfaches Mittel dar zu entscheiden, ob die Analyse richtig verlaufen ist. Die folgende Tabelle giebt das Mittel der Resultate, erhalten durch verschiedene Bestimmungsarten.

No. des Eisenmusters	I	II	III	IV	V
Eggertz's Methode	1.319	.789	.701	.349	.283
Directe Verbrennung	1.1656	.7602	.635	.3594	.273
Elliott's Methode	1.248	.8065	.724	.4772	.349

Die durch Verbrennung erhaltenen Zahlen sind beinahe identisch mit den theoretischen. Zieht man ferner in Betracht, dass die Verbrennungsanalyse eine ziemlich rasche ist, — gewöhnlich in 40 Minuten beendigt, — so muss dieselbe unbedingt als die bei weitem vortheilhafteste Methode angesehen werden.

Für die nächste Sitzung (27. Juni) ist angekündigt:
F. L. Sonnenschein: Ueber Cer.

Berichtigungen.

- In No. 6 Seite 300 lies: $C^3H^3 \begin{matrix} \nearrow Br^2 \\ \searrow HO \end{matrix} - 219^0$ statt $C^3H^3 \begin{matrix} \nearrow Br^2 \\ \searrow HO \end{matrix} - 290^0$.
- In No. 7 Seite 353, Zeile 18 lies: „drei“ statt zwei.
Zeile 19 nach Schwefelquecksilber und Schwefelarsen hinzuzufügen: „Schwefelzink“ (Blende).
- In No. 8 Seite 427, Zeile 12 v. o. lies: Alkaloide statt Alkoloide (?).
- In No. 10 Seite 529, Zeile 36 lies: „kein Gas“ statt „beim Gas“.
Seite 530, Zeile 9 lies: „trocket“ statt destillirt.
Zeile 10 lies: „dichter“ statt heller.
Zeile 15 lies: „Jodwasserstoffsäure“ statt unterjodiger Säure.
Zeile 36 lies: „dichter“ statt heller.
- Seite 533, Zeile 10 lies: „nur erwärmt“ statt nur auf 46^0 erwärmt.
Zeile 10 füge nach den Worten „seine Dichte u. s. w.“ hinzu: geschmolzen bei $+15^0$.
- Seite 537, Zeile 21 lies: 9,3 statt 93 (At.-Gew. des Be).
- Seite 555, Zeile 18 v. o. lies: „vierfach“ statt dreifach.
- Seite 557, Zeile 4 v. o. lies: „der gewöhnlichen weinsauren Salze“ statt der weinsauren Salze gewöhnlich.
Zeile 9 v. u. lies: „sonderbare“ statt wunderbare.
- Seite 558, Zeile 7 v. o. lies: „Herren“ statt Herrn.
Zeile 14 v. u. lies: „ansetzt“ statt ersetzt.
- Seite 561, Zeile 2 v. u. lies: „Wärme“ statt Wasser.
- Seite 562, Zeile 18 v. u. streiche „pCt.“.
- Seite 565, Zeile 10 v. o. lies: „zu“ statt der.

Sitzung vom 27. Juni.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Nach Genehmigung des Protokolls der letzten Sitzung werden zu auswärtigen Mitgliedern gewählt:

Die Herren

W. Ahrens, Dr. phil., Osterode a. H.
P. Audouin, Ingenr. de la compagnie de gaz, Amsterdam.
B. Borträger, Fabrikant, Osterode a. H.
Joh. Dorn, Dr. phil., Ravensburg bei Bonn.
Theophil Engelbach, Professor, Bonn.
Ernst Fischer, stud. chem., Leipzig.
F. Goppelsroeder, Professor, Basel.
Carl Gundelach, Dr. phil., Fabrikdirector, Mannheim.
de Haen, Dr. phil., Fabrikbesitzer, List bei Hannover.
Ad. Prinzhorn, Assist. am Labor. der polyt. Schule, Hannover.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

G. Hinrichs: Contributions to molecular science, No. 3, 4.
A. Scheurer-Kestner: Recherches sur les produits gazeux de la combustion de la houille.
Bericht über die siebente Versammlung des Vereins für Mineralöl-Industrie zu Halle a. S.
Bulletins de l'académie royale de Belgique, t. XXVII und XXVIII (mit dem Vorschlage des Austausches gegen die „Berichte“).

Mittheilungen.

176. Fr. L. Sonnenschein: Bemerkungen über einige Cerverbindungen.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die Verbindungen der Cer-Metalle sind mehrfach Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen. Meistens war hierbei das Bestreben darauf gerichtet, die drei so nahe verwandten und sich begleitenden Verbindungen von Cer, Lathan und Didym von einander zu trennen und das Atomgewicht der darin enthaltenen Metalle zu bestimmen.

Es sind namentlich die Arbeiten von Marignac, Beringer, Hermann, Rammelsberg, so wie die von Holtzmann und Bunsen hier zu erwähnen.

Auch wurden vor einigen Jahren in meinem Laboratorium einige Arbeiten über diesen Gegenstand ausgeführt, die Darstellung einer Reihe neuer Doppelsalze vorzüglich bezweckend, welche in einer Dissertation niedergelegt wurden. *)

Im Verfolg dieser von mir neuerdings wieder aufgenommenen Arbeit ist meine Aufmerksamkeit wiederum auf Wahrnehmungen gelenkt worden, an welche zu erinnern, ich mir hier erlauben zu dürfen glaube.

Zuerst erscheint es auffallend, dass der Cerit, im gepulverten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure angerührt und erhitzt, beim nachherigen Behandeln mit Wasser sehr stark Wasserstoff entwickelt und dass diese Gasentwicklung sich wiederholt, wenn das einmal schon mit Schwefelsäure behandelte Mineral nach längerem beinahe einem Jahr langen Liegen, einer erneuten Behandlung mit der Säure und Wasser unterworfen wird.

Zur Aufklärung dieser Erscheinung kann der Umstand nicht beitragen, dass in dem Cerit Eisenoxydul, Kupfer, Molybdän und Wismuth-Verbindungen als accessorische Bestandtheile mit vorkommen. In einer hierüber sich entspinrenden Discussion sprach Hr. Rammelsberg die Ansicht aus, dass durch das Zerkleinern des sehr harten Minerals im eisernen Mörser metallisches Eisen abgerieben und in das Mineral-Pulver gelangt sein könne und führte auch noch an, dass man in dem Basalt metallisches Eisen ebenfalls gefunden habe.

Diesem gegenüber erscheint es nicht recht wahrscheinlich, dass eine so grosse, der Wasserstoff-Entwicklung entsprechende, Menge Eisen sich aus dem Mörser losgelöst habe, oder in dem etwa dem Mineral eingesprengten Basalt enthalten gewesen sei. Ich neige mich der Ansicht zu, dass in Contact mit starken Säuren die niedrigen Oxyde des Cerits theilweise sich auf Kosten des Wassers höher oxydiren, worüber jedoch noch speciellere Versuche zu entscheiden haben.

Bei der grossen Energie, mit welcher sich das Cer partiell mit dem Schwefel verbindet, ist die Leichtigkeit, mit welcher das gebildete Sulfuret im Gegensatz hierzu den Schwefel wieder abgibt und unter Umständen sich oxydirt, ebenfalls bemerkbar.

Das nach der von Bunsen und Holtzmann angegebenen Methode von Lanthan und Didym getrennte Ceroxyduloxyd zeichnet sich durch seine grosse Fähigkeit aus, auf andere Körper oxydirend zu wirken. Diese grosse Oxydirungs-Fähigkeit steht nicht sowohl mit der in der Verbindung enthaltenen Menge des Sauerstoffs als mit dessen

*) Dr. Lange, über einige neue Cerverbindungen.

allotropischem Zustande im Zusammenhang. Bekanntlich übersteigt die im Ceroxyduloxyd vertretene Menge Sauerstoff die in einer grossen Klasse sehr träge wirkender Oxyde, nach der allgemeinen Formel M_3O_4 enthalten, nicht; es ist der eigenthümliche Zustand grosser Aktivität des als Ozon in diesem Oxyd vorkommenden Sauerstoffs, worauf die erwähnte energische Oxydationsfähigkeit derselben beruht. Wird das Ceroxyduloxyd mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so entwickelt sich der Geruch nach Ozon, dessen Gegenwart auch noch durch die bekannten Reactionen auf das Unzweifelhafteste sehr leicht nachweisbar ist.

Das Oxyd bildet mit Schwefelsäure eine braunrothe Lösung, die sich sehr gut statt des sonst üblichen Chamaeleons zum Titriren des Eisens eignet, indem sie sehr constant ist und ihren Titer bei gehöriger Aufbewahrung nicht ändert, ausserdem die Umänderung der braunrothen Färbung in eine hell lachsrothe die Beendigung der Oxydation deutlich markirt. Auch lässt sich eine solche Lösung sehr gut zum Zerstören des bei vielen chemischen Operationen lästigen Schwefelwasserstoffs verwenden.

Schliesslich will ich hier auch noch erwähnen, dass das Ceroxyd ein sehr vorzügliches Reagens auf Strychnin bildet. Auf diese für forensische Fälle sehr wichtige Thatsache habe ich das ärztliche Publikum in einem kleinen, in der klinischen Wochenschrift in diesen Tagen erschienenen Aufsatz, schon aufmerksam gemacht.

Wird nämlich Strychnin mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und dann zu diesem Gemenge etwas Ceroxyduloxyd gerührt, so entsteht eine schöne blaue Färbung, wie sie unter gleichen Umständen auch durch Kaliumbichromat hervorgebracht wird. Sie ist jedoch bei gleicher Intensität viel beständiger, so dass, in einer Zeit, in welcher die Chromreaction längst verschwunden ist, die durch Ceroxyd hervorgebrachte noch deutlich erkannt werden kann. Diese blaue Färbung geht allmählig in Kirschroth über und bleibt dann mehrere Tage unverändert. An Empfindlichkeit steht diese Reaction der durch Chrom nicht nach, sondern übertrifft dieselbe auch noch in dieser Beziehung, indem 0,000 001 Gramm Strychnin noch deutlich erkannt werden kann.

Andere Pflanzenbasen verhalten sich entschieden anders, und können zu keinem Irrthum Veranlassung geben. So färben sich z. B. unter gleichen Umständen:

- Brucin, orange, und bleibt schliesslich gelb.
- Morphin, braunolivengrün, bleibt schliesslich braun.
- Narcotin, braunkirschroth, bleibt schliesslich kirschroth.
- Codein, olivengrün, bleibt schliesslich braun.
- Chinin, blassgelb.
- Cinchonin, bleibt farblos.

Thein, bleibt farblos.

Veratrin, röthlich braun.

Atropin, missfarben gelblich braun.

Solanin, anfangs gelb, schliesslich bräunlich.

Emetin, braun.

Colchicin, zuerst grün, dann schmutzig braun.

Anilin, erst nach längerer Einwirkung von den Rändern aus blau.

Coniin, hellgelb.

Piperin, färbt die Schwefelsäure blutroth und wird durch Ceroxyd dunkelbraun, fast schwarz.

Die weiteren Resultate der fortgesetzten diesen Gegenstand betreffenden Untersuchungen werden später mitgetheilt werden. —

177. C. Graebe und C. Liebermann: Ueber Anthrachinon.

(Vorgetragen von Hrn. C. Liebermann.)

In der Sitzung vom 11. April 1870 haben wir gelegentlich eines Vortrages über Fabrication von künstlichem Alizarin, und zwar nur mündlich erwähnt, dass Anthrachinon, obwohl sehr indifferent gegen Kali, dennoch bei längerem Schmelzen damit auf 250° angegriffen würde. Wir haben damals keine näheren Angaben gemacht, weil wir uns vorgesetzt hatten, diese Reaction genauer zu studiren. Da nun aber, wie u. A. die Abhandlung von Wartha (d. Ber. III. 545) zeigt, sich Andere nicht nur technisch, sondern auch wissenschaftlich mit der von uns begonnenen und noch nicht völlig abgeschlossenen Arbeit beschäftigen, so sehen wir uns zur kurzen Mittheilung der folgenden Beobachtungen gezwungen, deren weitere Ausarbeitung wir uns vorbehalten.

Erhitzt man Anthrachinon und Kali in einer Silberschale auf 250°, so wird die Masse bald blau, als ob sie Alizarin enthielte, fügt man aber Wasser zu dieser Schmelze hinzu, so entfärbt sich die Lösung, und man erhält fast nur Anthrachinon, welches sich in Flocken abscheidet. Bei lange fortgesetzter Einwirkung wird das Chinon stärker angegriffen; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich alsdann das unzersetzte Anthrachinon ab, auf Zusatz von Säure zur filtrirten Lösung zeigt sich ein reichlicher farbloser Niederschlag, der mit Wasserdämpfen übergeht, und nur eine Spur eines bräunlichen Farbstoffs (Alizarin?) hinterlässt. Die im Verhältniss zum zersetzten Anthrachinon in sehr bedeutender Menge abgeschiedene Säure ist Benzoesäure, deren Bildung als einziges Spaltungsproduct des Anthrachinons darum interessant ist, weil sie es sehr wahrscheinlich macht, dass das Molecül des Anthrachinons in dieselben gleichen Hälften zerfällt, aus denen das Anthracen bei seiner Synthese aus Benzylchlorid entsteht.

Wenn man die Temperatur der Anthrachinon-Kalischmelze steigen lässt, so beobachtet man einen Moment, in welchem sich dieselbe mit einer grünschillernden Haut bedeckt. Giesst man um diese Zeit die Schmelze in Wasser, so färbt sich dasselbe prachtvoll kirschroth. Man filtrirt schnell und bemerkt nun, dass das rothe Filtrat sich sehr schnell unter Abscheidung weisser Flocken entfärbt. Lässt man die rothe alkalische Lösung in Säure tropfen, so erhält man einen citrongelben amorphen Niederschlag, der sich bald an der Luft verändert und weiss wird. Der entstehende weisse Körper giebt mit wässrigem Kali keine rothe Färbung mehr, und ist in diesem Reagens unlöslich. Er ist Anthrachinon.

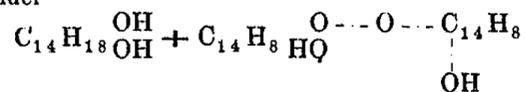
Man muss sich vor einem stärkeren Erhitzen der Kalischmelze hüten, da sonst heftige Wasserstoffentwicklung eintritt, mit der zugleich das Anthrachinon weiter zersetzt wird; dieses Endproduct haben wir noch nicht genauer untersucht.

Man kann die gelbe, in Alkalien mit rother Farbe lösliche Verbindung noch auf eine andere Art erhalten, nach welcher die Darstellung ohne alle Schwierigkeiten ist, und welche zugleich die Natur der Substanz aufklärt. Uebergiesst man ein Gemisch von Anthrachinon und Zinkstaub mit wässrigem Kali, so wird die Lösung schon in der Kälte roth.

Böttger hat diese Reaction schon früher beobachtet, ohne eine Erklärung dafür zu geben. Man vollendet die Einwirkung, indem man einige Minuten auf 100° erwärmt, wobei das Anthrachinon quantitativ umgewandelt wird. Da wo die Luft Zutritt hat, wird entweder Anthrachinon oder ein grüner intermediärer Körper abgeschieden. Man filtrirt und fällt bei Abschluss der Luft mit Säure. Der gelbe Niederschlag wird im Kohlensäurestrom auf ein Filter gebracht, das sich im Plantamour'schen Trichter befindet, und in demselben Gase getrocknet. Er löst sich sehr schwer in Schwefelkohlenstoff; von Alkohol und Aether wird er zwar mit gelber Farbe von prachtvoll grüner Fluorescenz gelöst, der grösste Theil aber dabei, wenn die Luft nicht abgehalten wurde, in Anthrachinon verwandelt. Aus heisser Carbonsäure erhält man ihn in kleinen gelben Nadeln. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn violett, doch geht diese Färbung fast momentan in die gewöhnliche gelbe, von Anthrachinon in Schwefelsäure, über.

Wir haben auf die chinonartige Natur des Anthrachinons bisher nur aus seiner Zusammensetzung und directen Bildung aus Anthracen bei der Oxydation, aus seinem Verhalten gegen Phosphorsuperchlorid und aus der Thatsache geschlossen, dass dasselbe durch Einführung zweier Hydroxyle Alizarin liefert, welches unbedingt als ein Chinon anzusehen ist. Der Nachweis, dass ein Anthrahydrochinon existire, zu welchem das Anthrachinon in demselben Verhältniss stehe, wie das gewöhnliche Chinon zum Hydrochinon, war uns bisher nicht gelungen;

wir erklärten unsere vergeblichen Versuche in dieser Richtung mit einer leichten Rückbildung von Anthrachinon, wofür das Verhalten des reduzierten Alizarins (des Tetraoxyanthracens) sprach, da dieses an der Luft sehr bald wieder in Alizarin übergeht*). Die oben beschriebene Verbindung füllt diese Lücke aus, da sie nichts anderes als Anthrahydrochinon oder Anthrachinonhydron oder wahrscheinlich ein Gemenge beider



ist. Es ist möglich, dass die gelbe Farbe des Reductionsproductes und die rothe seiner kalischen Lösung von Anthrachinhydron herrührt, und dass das Anthrahydrochinon selbst farblos ist. Uebergiesst man das trockne Reductionsproduct mit starkem Kali, so wird die Oberfläche für eine kurze Zeit prachtvoll dunkelgrün, wahrscheinlich von Anthrachinonhydron. Das Anthrahydrochinon absorbiert in alkalischer Lösung Sauerstoff; es reducirt die Fehling'sche Flüssigkeit, wobei aber das gleichzeitig abgeschiedene Anthrachinon die Reduction undeutlich macht.

Die Entstehung der Substanz beim Schmelzen mit Kali erklärt sich leicht daraus, dass der in der Schmelze entwickelte Wasserstoff zur Reduction benutzt wird. Sie kann, obwohl schwierig in geringer Menge auch erhalten werden, indem man Anthrachinon mit Alkohol, Natriumamalgam und etwas Kali kocht.

Die angegebene Reductionsmethode scheint für die Darstellung von Hydrochinonen aus den Chinonen von hohem Atomgewicht allgemein anwendbar zu sein. Aus Bibromanthrachinon erhält man die Hydroverbindung nach dem Fällen mit Salzsäure in grünen Flocken. Das rothe Chrysochinon wird zu einer durch Säure farblos gefällten Verbindung reducirt, welche nicht ganz so luftempfindlich ist, wie die analoge des Anthracens, aber allmählig wieder in Chrysochinon übergeht. Sie löst sich mit schmutzig grüngelber Farbe in Schwefelsäure, die beim Schütteln mit Luft in einiger Zeit in die prachtvoll königsblaue übergeht, welche der Lösung von Chrysochinon in Schwefelsäure eigen ist.

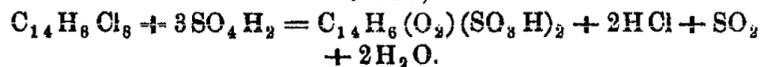
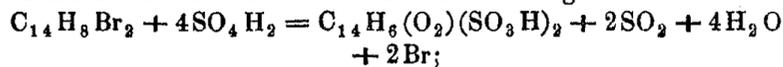
178. C. Graebe und C. Liebermann: Ueber Alizarin und Purpurin.

(Vorgetragen von Hrn. Liebermann.)

Wir haben gefunden, dass man die Anthrachinonbisulfosäure aus Anthracen ohne Oxydation, durch directe Einwirkung eines Ge-

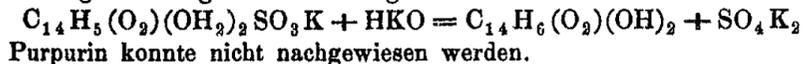
*) Wendet man zur Reduction von Alizarin Zinkstaub und Kali statt Natriumamalgam an, so erhält man eine gelbe Lösung, die mit Luft geschüttelt nur allmählig in die violette des alizarinsäuren Kalis übergeht.

misches von concentrirter und rauchender Schwefelsäure auf Bibrom- oder Bichloranthracen darstellen kann. Beide Verbindungen lösen sich in der kalten Säure mit prachtvoll grüner Färbung, welche in wenigen Secunden in eine schön fuchsinrothe übergeht. Wasser fällt aber die Verbindungen unverändert wieder aus. Beim Erhitzen verschwindet die Farbe; die Bromverbindung stösst rothe Dämpfe von Brom, die Chlorverbindung solche von Salzsäure aus und es bildet sich Anthrachinonbisulfosäure nach den Gleichungen:



Die so erhaltenen Sulfosäuren liefern beim Schmelzen mit Kali Alizarin.

Wir haben auch einige Versuche angestellt, Alizarin in Purpurin überzuführen. Alizarin giebt, mit rauchender Schwefelsäure erwärmt, eine Sulfosäure, deren Salze meist ähnliche Löslichkeitsverhältnisse, wie die entsprechenden der Schwefelsäure zeigen. Man fällt am besten mit kohlensaurem Blei und erhält dann beim Einleiten von Schwefelwasserstoff die freie Säure in Lösung. Baryt und Bleizucker geben einen roth-violetten, Thonerdesalze bei Zusatz von Ammoniak einen orangerothen Niederschlag. In Wasser ist die Alizarinsulfosäure in jedem Verhältniss mit gelber, in Kalilauge mit schön kirschrother Farbe löslich. Schmilzt man sie mit Kali, so ist der Punkt schwer zu treffen, wo sie zersetzt wird, da man leicht überschmilzt. Man erhält beim Uebersättigen mit Säure einen Niederschlag, von dem ein Theil leicht löslich ist und beim Auswaschen verschwindet; der auf dem Filter bleibende Rest gab bei der Sublimation eine geringe Menge eines aus gelbrothen Krystallen bestehenden Sublimats, welches mit Kali die Farbenreaction des Alizarins zeigte. Wahrscheinlich findet diese Rückbildung nach folgender Gleichung statt:



Purpurin konnte nicht nachgewiesen werden.

179. O. Hesse: Ueber das Opiumwachs.

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die Mittheilung von Hrn. König *) über das Vorkommen und die Zusammensetzung von Pflanzenwachs veranlafst mich zu einigen Bemerkungen über das Wachs des Opiums.

Bekanntlich bildet sich auf der Samenkapsel des Oelmohns (*Papaver somniferum*), nachdem die Blumenblätter abgefallen sind, ein

*) Diese Berichte 1870, S. 566.

weißer mehligter Ueberzug, der mit zunehmender Reife der Frucht zunimmt und aus Wachs besteht, das schon von Deschamps (d'Avallon) bei der Untersuchung von reifen Mohnkapseln erhalten, für Cerosin erklärt, aber, wie es scheint, nicht näher untersucht wurde. Von diesem Wachs oder Cerosin gelangt nun bei der eigenthümlichen Gewinnungsweise des Opiums ein Theil in diese Droge und ist in den Rückständen enthalten, die bleiben, wenn das Opium mit Wasser extrahirt wird.

Werden diese Rückstände, nachdem sie zuvor mit etwas Kalkhydrat vermischt wurden, um bei der Operation färbende harzige Materien möglichst auszuschließen, mit siedendem Alkohol behandelt, so liefert derselbe beim Erkalten eine reichliche Menge fast weißer Krystalle, welche durch verdünnte Salzsäure von anhaftenden basischen Stoffen und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol von einer klebrig anzufühlenden Substanz befreit werden können. Dieses Wachs ist nun wohl weiss, aber gleichwohl ein Gemenge, das nicht durch Alkohol in seine Bestandtheile zerlegt werden kann. Als das einzige Mittel zur Trennung dieser Substanzen erwies sich das Chloroform.

Siedendes Chloroform löst nämlich aus diesem Gemenge die eigentlichen Wachssubstanzen auf und läßt einen in Prismen krystallisirenden farblosen Körper ungelöst zurück, der wahrscheinlich zu dem Lactucerin und Hyoscerin in naher Beziehung steht. Derselbe schmilzt erst über 200° C.

Wird die Chloroformlösung einer Temperatur von $+10^{\circ}$ C ausgesetzt, so scheidet sich daraus eine Substanz in farblosen Schuppen ab und erkaltet man alsdann die Mutterlauge hiervon auf -10° C, so wird bis dahin ein anderer Körper in kleinen Prismen erhalten.

Die Substanz, welche aus der Chloroformlösung bei $+10^{\circ}$ C krystallisirt, läßt sich durch Umkrystallisiren aus Chloroform leicht rein erhalten. Sie bildet weisse atlasglänzende Schüppchen, die aus platt gedrückten Prismen bestehen, löst sich leicht in siedendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten desselben fast vollständig wieder ab und zwar in Form kleiner Prismen. Aether und Aceton lösen die Substanz beim Kochen erheblich auf und scheiden sie beim Erkalten zum größten Theile wieder aus. Verdünnte Kalipermanganatlösung wirkt nicht auf die Substanz ein, ebenso kalte concentrirte Schwefelsäure, während letztere die Substanz beim Erwärmen schwärzt.

Kalilauge ist ohne jede Wirkung; schmilzt man aber die Substanz mit Kalihydrat, so zersetzt sie sich und liefert, wie es scheint, eine Wachssäure.

Die auf dem Platinbleche erhitzte Substanz schmilzt anfangs und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unter Verbreitung eines weissen schwer entzündbaren Rauches und eines an verdampfendes Wachs

erinnernden Geruchs. Der Rauch, einmal entzündet, liefert eine hell leuchtende stark russende Flamme.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei $82,5^{\circ}\text{C}$; bei 80°C erstarrt dann die Schmelze krystallinisch. Die Analyse ergab von 0,2293 Gr. Substanz 0,6905 CO_2 und 0,2835 H_2O oder 82,13 pCt. C und 13,73 pCt. H; das ist die Zusammensetzung des cerotinsauren Ceryls, welches 82,23 pCt. C und 13,17 pCt. H verlangt.

Die zweite Substanz, welche sich aus der Mutterlauge des besprochenen Körpers bei -10°C abschied, konnte dadurch in befriedigender Reinheit erhalten werden, dafs man die Krystallmasse mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Menge Chloroform behandelte und das Ungelöste, welches sichtlich von der ersten Substanz enthielt, beseitigte. Diese Substanz löst sich in Chloroform, Alkohol, Aether und Aceton etwas leichter auf als die vorige, schieft aus Chloroform in kleinen matt durchscheinenden Warzen an, die aus Prismen zusammengesetzt sind und liefert aus kochendem Alkohol umkrystallisirt ein weisses aus kleinen Prismen bestehendes Pulver. Kalilauge greift die Substanz nicht an, dagegen ziemlich leicht schmelzendes Kalihydrat, wobei ein bei etwa 100° schmelzender indifferenten Körper, vermuthlich Cerylalkohol, und eine krystallisirbare Fettsäure entsteht. Die Substanz selbst schmilzt bei 79°C und erstarrt bei 76° krystallinisch. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_{43}\text{H}_{86}\text{O}_2$, da 0,258 Grm. Substanz 0,755 CO_2 und 0,316 H_2O lieferten.

	Berechnet	Gefunden
C	81,38 pCt.	81,36 pCt.
H	13,56 -	13,60 -

Ich bin geneigt, diese letzte Substanz, welche die Hauptmasse des Opiumwaxes ausmacht, für das palmitinsaure Ceryl $\text{C}_{16}\text{H}_{31}[\text{C}_{27}\text{H}_{55}]_2\text{O}_2$ zu halten, wozu die Angaben über die Schmelztemperaturen von Myricin, Cerotin und Melissin berechtigen; denn da das Cerotin schwerer (12°C) schmilzt als das Melissin, so ist anzunehmen, dass ein ähnliches Verhältniss auch bei ihren entsprechenden Aethern stattfinden werde, dass also das palmitinsaure Ceryl schwerer schmelzen werde als das palmitinsaure Myricyl, dessen Schmelzpunkt bei $71,5-72^{\circ}\text{C}$ liegt.

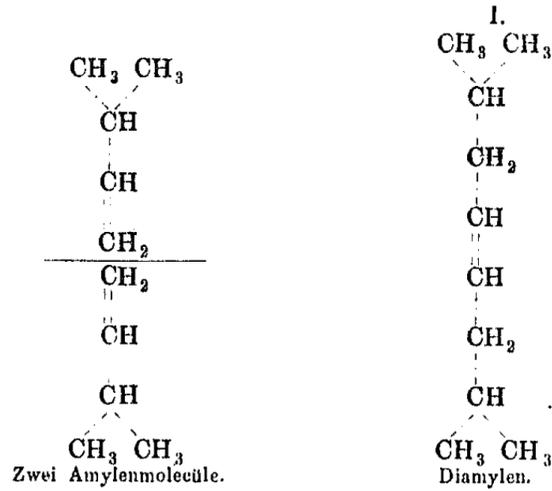
180. W. v. Schneider: Zur Constitution des Diamylens.

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

Es wird gegenwärtig wohl kaum mehr ein Chemiker daran zweifeln, dass die einfachen Olefine zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten; wie es sich aber mit der Constitution der polymerisirten Olefine verhält, ist uns zur Zeit so gut wie gar nicht bekannt.

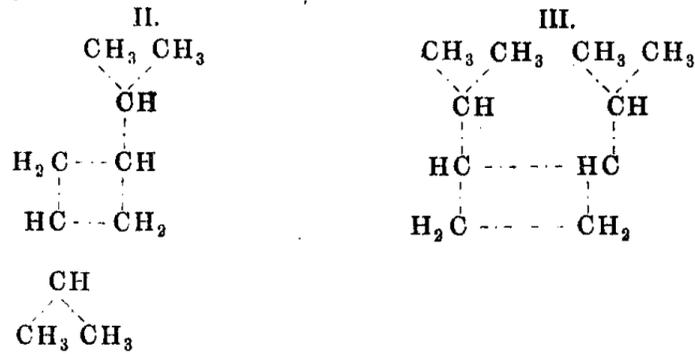
Die Leichtigkeit, mit der das Diamylen, ebenso wie das Amylen zwei Atome Brom aufnimmt, würde dafür sprechen, dass es wie dieses

zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthält, und man könnte sich denken, dass die Bildung des Diamylens in der Art vor sich geht, dass in jedem Amylenmolekül ein Wasserstoffatom seinen Platz ändert, wie es folgende Formeln deutlich machen:



Betrachtet man dagegen die merkwürdig einfache und leichte Bildungsweise*) des Diamylens beim Schütteln von Amylen mit Schwefelsäure unter starker Abkühlung, so kann man nicht wohl annehmen, dass vor dem Eintreten der Verbindung in den beiden Amylenmolekülen noch Platzwechsel von Wasserstoffatomen stattfindet, sondern man muss es für wahrscheinlicher halten, dass die Vorbereitungen nur in einem Öffnen der doppelten Bindungsstellen bestehen und eine directe Aneinanderlagerung zweier Amylenmoleküle stattfindet, indem vier Kohlenstoffatome eine geschlossene Kette mit einfacher Bindung bilden.**)

Bei dieser Annahme wären zwei Constitutionsformeln für das Diamylen denkbar:



*) Erlenmeyer, Verhandlungen des naturhistorischen medicinischen Vereins zu Heidelberg, III. Bd., 1862—1865, S. 197.

***) Hlasiwetz nimmt (diese Berichte, III., 542) eine solche von zehn Atomen an.

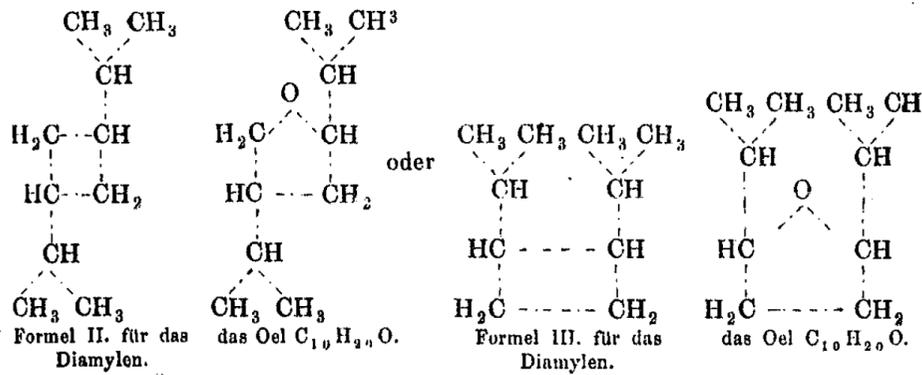
Für diese Vermuthung sprechen ganz besonders noch die Ergebnisse des Studiums der Oxydationsprodukte des Diamylels, das ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Erlenmeyer*) in dessen Laboratorium unternommen habe.

Bei der Oxydation mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure unter den später anzugebenden Vorsichtsmaßregeln erhielt man neben Kohlensäure und Essigsäure eine ziemlich beträchtliche Oelschicht, die man leicht von der übrigen Flüssigkeit trennen kann. Diese Oelschicht ist ein Gemenge von indifferenten und einem sauren Körper. Nach Bindung des letzteren durch Basen, bleibt ein indifferentes Oel, das der Hauptmasse nach die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$ ***) besitzt.

Die ölige Säure, welche relativ schwach saure Eigenschaften zeigt, besitzt die Zusammensetzung $C_7H_{14}O_2$ ***).

Die Bildungsweise einer Verbindung mit sauren Eigenschaften von der Zusammensetzung $C_7H_{14}O_2$ neben Essigsäure und Kohlensäure, lässt sich am einfachsten mit Zugrundelegung der Formeln II. und III. für das Diamylen verstehen.

Wenn man sich denkt, dass das Oel $C_{10}H_{20}O$ entstanden ist, wie es folgende Formeln deutlich machen:



*) Schon im Jahre 1866 sind auf Veranlassung des Herrn Prof. Erlenmeyer vorläufige Versuche in dieser Richtung von einem seiner Schüler, Dr. J. Walz, ausgeführt worden.

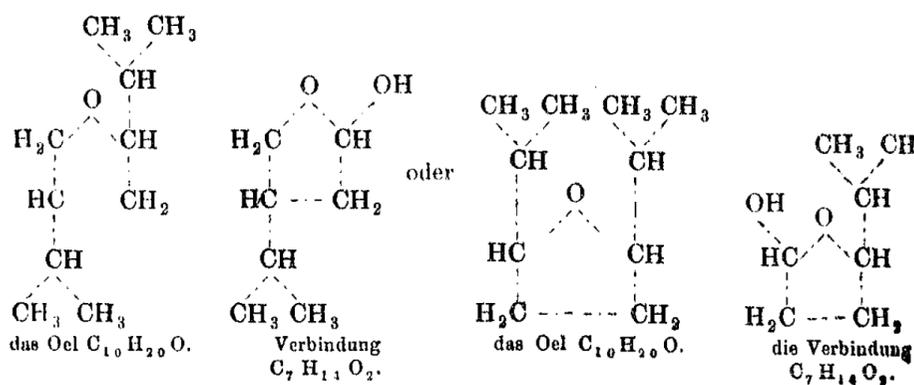
**) Es gaben 0,1186 Grm. dieses Oels 0,8315 Grm. Kohlensäure und 0,1378 Grm. Wasser, demnach:

	gefunden	berechnet für $C_{10}H_{20}O$
Kohlenstoff . . .	76,28	76,92
Wasserstoff . . .	12,86	12,82
Sauerstoff . . .	—	10,25

***) Es gaben 0,1640 Grm. dieser öligen Säure 0,3858 Grm. Kohlensäure und 0,1599 Grm. Wasser, demnach:

	gefunden	berechnet für $C_7H_{14}O_2$
Kohlenstoff . . .	64,15	64,6
Wasserstoff . . .	10,85	10,8
Sauerstoff . . .	—	24,6

so steht die Säure $C_7H_{14}O_2$ zu dem Oel in folgender Beziehung:



Welche von beiden Constitutionsformeln der Verbindung $C_7H_{14}O_2$ resp. dem Diämylen zukommt, lässt sich im Augenblick noch nicht entscheiden. Mit Annahme der Formel I. für das Diämylen lässt sich die Bildung eines sauren Körpers von der Zusammensetzung $C_7H_{14}O_2$ nicht wohl denken.

Der schwachsaure Charakter dieser eigenthümlichen, mit der Oenanthsäure isomeren Säure lässt sich leicht verstehen, wenn man sich vorstellt, dass sie ein Carboxyl enthält, in welchem eine Sauerstoffaffinität durch 1 Atom Wasserstoff ersetzt ist.

Ich behalte mir vor, weitere Mittheilungen über die Abkömmlinge des Diämylens in einer ausführlichen Abhandlung zu publiciren.

Erlenmeyers Laboratorium in München, den 18. Juni 1870.

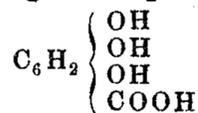
181. E. Priwoznik: Zur Kenntniss der Bromgallussäure.

(Eingegangen am 24. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Nach den Versuchen von Nachbauer *) lassen sich in der Gallussäure vier Atome Wasserstoff durch Acetyl und analoge Radicale ersetzen.

Hlasiwetz **) und gleichzeitig Grimaux ***) fanden, dass dagegen nur zwei Atome Brom in sie einführbar sind.

Die jetzt wohl ganz allgemein angenommene Formel



ist durch diese Thatsache mit begründet.

*) Journ. f. pr. Chem. LXXII, 431.

**) Annal. d. Chem. CXLII, 249.

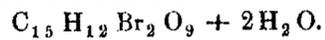
***) Annal. d. Chem. V. Supplement, 233.

Dieselbe lässt es auch möglich erscheinen, einerseits in die Bibromgallussäure noch vier Molecüle Acetyl, sowie andererseits in die Tetracetylgallussäure noch zwei Atome Brom einzuführen.

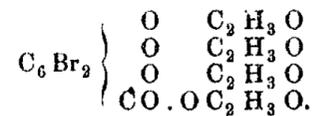
Nach meinen Erfahrungen gelingt nun zwar das erstere ganz leicht, auffälliger Weise aber nicht auch das letztere.

Bromgallussäure und Acetylchlorid.

Acetylchlorid löst unter stetiger Salzsäureentwicklung die Säure zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit auf. Erwärmt man nach beendeter Reaction in einer offenen Schale, um das überschüssige Chlorid zu verdampfen, so erhält man einen Rückstand, der beim Erkalten krystallinisch wird, sich in siedendem Wasser löst, und daraus umkrystallisirt werden kann. Während des Abkühlens trübt sich die Flüssigkeit milchig und bald darauf klärt sie sich wieder unter Bildung hübscher nadelförmiger Krystalle. Diese gehören einer Gallussäure an, deren Wasserstoff theils durch Acetyl, theils durch Brom ersetzt ist. Die Analyse derselben führte zur Formel:



Die Substanz ist demnach Bibromtetracetylgallussäure:



Die schwachglänzenden, farblosen Krystalle lösen sich im kalten Wasser sehr wenig, völlig im siedenden, leicht in Alkohol und Aether. Ihre Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette, schnell grün werdende Färbung. Sie schmelzen unter Wasser bei 91° C. Wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, beginnen sie sich zu zersetzen.

Tetracetylgallussäure und Brom.

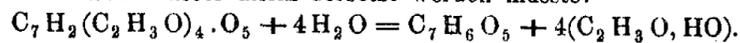
Reibt man Tetracetylgallussäure in einer Reibschale mit Brom zusammen, so findet gar keine Einwirkung statt. Man weiss, dass aus Gallussäure unter diesen Umständen mit Leichtigkeit Bibromgallussäure entsteht. Es bildet sich kein Bromwasserstoff, und wenn das hinzugebrachte Brom verdunstet ist, und man den Rückstand wieder umkrystallisirt, erhält man Tetracetylgallussäure mit all ihren früheren Eigenschaften. Auch die Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung von Acetylpyrogallussäure hat keinen besseren Erfolg.

Modificirt man den Versuch so, dass man eine wässrige Lösung der Tetracetylgallussäure mit der nöthigen Menge Brom in eine Röhre einschmilzt, die man im Wasserbade erhitzt, so beobachtet man, dass sich im Anfange eine ölig zähe Schicht am Boden absetzt, die beim weiteren Erwärmen allmählig wieder verschwindet. Zuletzt hat man eine braune Flüssigkeit, die über einer kleinen Menge eines schwarzen

fast kohligen Rückstandes steht. Beim Oeffnen der Röhre entweicht kein Gas. Die Flüssigkeit giebt an Aether das neugebildete Product ab, und der Aether hinterlässt es beim Verdunsten als eine syrupartige, stark sauer riechende Masse, in der sich beim Stehen Krystalle bilden, die sich im Wasser löst, und durch Thierkohle entfärbbar ist.

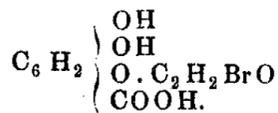
Die entfärbte Flüssigkeit unter der Luftpumpe verdunstet, setzt büschelförmige Krystalle an, die nach Analyse und Reactionen nichts anderes sind, als regenerirte Gallussäure.

Es ist demnach die Tetracetyl-gallussäure unter dem Einflusse des Broms ebenso, nur schneller zersetzt worden, wie sie bei hoher Temperatur durch Wasser allein zersetzt werden müsste:



Gallussäure und gebromtes Bromacetyl.

Da Chloracetyl, wenn es auf Gallussäure einwirkt, so leicht Tri- und Tetracetyl-gallussäure bildet, so liess sich annehmen, dass durch gebromtes Bromacetyl in entsprechender Weise Bromacetyl-gallussäure entstehe. Die Reaction verläuft ziemlich heftig und es bildet sich, führt man sie in einem Kolben im Wasserbade zu Ende, eine zähe bernsteingelbe Flüssigkeit, die mit kaltem Wasser behandelt, sich in ein knetbares, fast ungefärbtes Harz verwandelt. Dieses ist im wesentlichen die gesuchte Verbindung, gänzlich unlöslich im Wasser, nur löslich in grossen Mengen von heissem Weingeist, aus dieser Lösung durch Wasser wieder flockig fällbar, nicht daraus krystallisirend, sondern firnissartig eintrocknend. Dabei zersetzt sich ein Theil der Substanz, wie man aus dem heftigen, die Respirationsorgane afficirenden Geruch schliessen muss, welchen die Lösung beim Stehen entwickelt. In seiner harzigen Form wird der Körper nach einiger Zeit spröde und brückelich, und beginnt sauer zu riechen. Bei der Unmöglichkeit ihn chemisch rein darzustellen, musste man sich begnügen, die spröde Masse mit Wasser zu einem Schlamm zu zerreiben, mit Wasser gut auszuwaschen und unter der Luftpumpe zu trocknen. Das so erhaltene weisse Pulver ist der Analyse nach:



Bibromgallussäure mit Silberoxyd.

Ein Versuch, das Brom der Bibromgallussäure durch Hydroxyl auszutauschen, indem man die Säure in warmer wässriger Lösung mit Silberoxyd behandelte, gab das gesuchte Product nicht. Die Umsetzung geht viel tiefer; es entwickelt sich sofort beim Eintragen des Silberoxydschlammes reichlich Kohlensäure, es bildet sich Bromsilber und in der Flüssigkeit bleibt Pyrogallussäure gelöst.

Bibromgallussäure und Anilin.

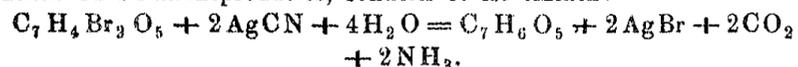
Trockene Bromgallussäure mit Anilin in einem Kölbchen übergossen, so dass die Masse dick breiig wird, und schwach erwärmt, reagirt auf das Anilin unter Erhitzung und Gasentwicklung. Die Masse wird schwarz, theerig. Als die Einwirkung zu Ende war, wurde mit Wasser ausgekocht und heiss filtrirt. Auf dem Filter blieb ein, nach dem Erkalten schwarzes, brüchiges Pech, das Filtrat war dunkel schmutzigrün; es liess sich mit Kohle ziemlich entfärben und gab eingedunstet Krystalle, die von der braunen Mutterlauge getrennt und für sich gereinigt, wieder nichts anderes waren, als Gallussäure, wie durch vergleichende Versuche leicht nachzuweisen war.

Bibromgallussäure und Cyanmetalle.

Es gelingt nicht dadurch, dass man diese beiden Verbindungen auf einander wirken lässt, Cyangallussäure zu erhalten. Die Anwendung von Cyankalium allein verbietet sich durch die Alkalinität der Verbindung und die dadurch bedingte weiter gehende humifizirende Wirkung. Die Substanzen werden dunkelbraun und reine Zersetzungsproducte sind so nicht gewinnbar. Besser eignet sich schon das Doppelsilbercyanür Cyansilbercyanalkalium. Bringt man Bibromgallussäure mit einer solchen Menge dieses Salzes, dass der Silbergehalt hinreicht, um Bromsilber zu geben, und etwas Wasser in einer Röhre zusammen, die man zuschmilzt und im Wasserbade erhitzt, so setzen sich die Verbindungen wirklich unter Bildung von Bromsilber um, und zwar ist es bemerkenswerth, dass das Bromsilber dabei stets krystallinische Form annimmt. Nach beendigter Reaction liegt es als ein sandiges, schweres Pulver am Boden, welches unter dem Mikroskope die reinsten Formen zeigt*), und darüber steht eine braune Flüssigkeit. Beim Oeffnen der Röhre entweicht immer etwas Gas. Die braune vom Bromsilber getrennte Flüssigkeit giebt nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure an Aether das zweite hier gebildete Zersetzungsproduct ab. Nach dem Verjagen des Aethers, dem Reinigen durch Kohle und öfteren Umkrystallisiren erweist sich auch dieses wieder nur als Gallussäure. Es hat mit der gewöhnlichen Gallussäure alles gemein, ausser der Art des Krystallisirens. Während die gewöhnliche Gallussäure bekanntlich meistens in kugeligen Aggregaten feiner Nadeln anschiefst, wurde die so regenerirte Gallussäure jedesmal in der Form soliderer dicker, glänzender, spröder Nadeln erhalten, etwa so, wie Gallussäure sonst aus Weingeist zu krystallisiren pflegt. Aus gefärbten Mutterlaugen wurde sie mehrmals in der Form vierseitiger, sehr regelmässiger Blättchen beobachtet, die jedoch nach dem Reinigen und Umkrystallisiren wieder prismatische Form annahmen.

*) Es gab durch Wasserstoff reducirt 57.7 pCt. Silber, berechnet ist 57.5.

Der Krystallwassergehalt war 9.6 pCt. (ber. 9.5). Man sieht, der Prozess verläuft auch in diesem Falle nicht unter Bildung eines neuen Substitutionsproductes, sondern er ist einfach:



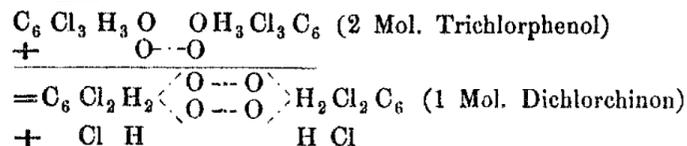
Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

182. P. Wesselsky: Ueber eine neue Bildungsweise der Chinone. (Eingegangen am 24. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Aus einer grösseren Versuchsreihe über die Bildung von Chinonen und deren Derivate, die ich auf Veranlassung von Prof. Hlasiwetz unternommen habe, theile ich vorläufig eine der hauptsächlichsten Thatsachen mit, um mir dadurch die ungestörte Fortsetzung meiner Arbeit zu sichern.

Aus mehrfach gechlorten Phenolen kann durch Sauerstoff Chlorwasserstoff eliminirt oder verdrängt werden, und es entstehen dadurch unmittelbar Derivate des Chinons. Den dazu erforderlichen Sauerstoff liefert am besten die salpetrige Säure. Es ist sehr leicht auf diese Weise aus dem Trichlorphenol z. B. Dichlorchinon zu erzeugen. An diesen beiden Verbindungen habe ich bisher den Process studirt, der ausserordentlich glatt verläuft. Man hat nur nöthig in eine alkoholische Lösung des gechlorten Phenols salpetrigsaures Gas zu leiten, und findet nach der Reaction Salzsäure in der Flüssigkeit, die beim Verdunsten eine beinahe theoretische Ausbeute an Dichlorchinon liefert. Auch Auflösen des Chlorphenols in salpetrigsaurem Aethyl unter Zusatz von Salpetersäure, oder Eintragen desselben in rauchende Salpetersäure (Fällen mit Wasser, Umkrystallisiren des Rohproductes) hat denselben Erfolg.

Wenn der Sauerstoff als Molecül in die Action tritt, so hat man anzunehmen:



Aus Monochlorphenol müsste hiernach reines Chinon entstehen.

Dass auch Phenol für sich unter Umständen durch salpetrige Säure in Chinon übergeführt werden kann, scheint aus den Farbenreactionen hervorzugehen, die R. Lex kürzlich (diese Berichte III, 457) beschrieben hat, welche, erinnert man sich dabei an die Beobachtungen von Hesse (Ann. Ch. Pharm. CXIV, 299), gewiss nur Chinonfarben sind. Man gelangt nach der neuen Methode leicht und schnell in den Besitz grosser Mengen dieser sonst ziemlich amständ-

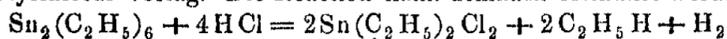
lich zu beschaffenden Körper, und ich habe bereits begonnen, Derivate derselben darzustellen und zu untersuchen. Ich behalte mir ferner vor, zu ermitteln, ob es Chinone giebt, die in derselben Weise den (aromatischen) Säuren entsprechen, wie die bisher bekannten den sogenannten Alkoholen dieser Reihe.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

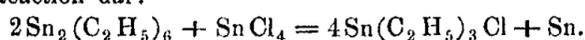
183. A. Ladenburg: Zur Kenntniss des Stanntriäthyls.

(Eingegangen am 24. Juni; verlesen in der Sitzung von H. Wichelhaus.)

1. Wird Stanntriäthyl mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so entweichen mit leuchtender Flamme brennbare Gase und nach beendigter Gasentwicklung bleibt ein Oel, das beim Erkalten erstarrt. Dasselbe wurde aus heissem salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, und zeigte dann den Schmelzpunkt 83° , was darauf hinwies, dass es mit wenig Stanntriäthylchlorür gemengtes Stanntriäthylchlorür sei. Es ward deshalb mit Ammoniak gefällt, abfiltrirt, ausgewaschen, wieder in Salzsäure gelöst, krystallisirt und getrocknet. Der Schmelzpunkt war jetzt auf 85° gestiegen und die Analyse ergab, dass reines Stanntriäthylchlorür vorlag. Die Reaction kann demnach formulirt werden:



2. Setzt man 1 Molecül Zinnchlorid zu 2 Molecülen Stanntriäthyl, so beobachtet man eine heftige Reaction, die von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet ist; gleichzeitig scheidet sich ein Pulver ab. Das Reactionsgefäss ward zur Beendigung der Einwirkung auf 200° erhitzt, was dem Anschein nach keine Veränderung verursachte. Dann wird im Oelbad abdestillirt. Fast Alles ging zwischen 200° und 215° über, die grösste Menge davon nach zweimaliger Fractionirung zwischen 206° und 210° . Diese hat die Zusammensetzung und den charakteristischen Geruch des Stanntriäthylchlorürs, dessen Siedepunkt nach Cahours zwischen 208 und 210° liegen soll. Das zurückgebliebene Pulver nimmt beim Reiben Metallglanz an, löst sich langsam in Salzsäure; es ist Zinn. Die folgende Gleichung stellt daher die Reaction dar:



Dem annähernd entsprechend war die Ausbeute an $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$.

Es sei mir erlaubt, hier zu bemerken, dass diese Thatsachen in prägnanter Weise darthun, wie leicht das Stanntriäthyl in Körper zerlegt wird, welche dem Grubengastypus angehören, worauf ich auch schon früher aufmerksam machte. Die stark reducirenden Eigenschaften des Stanntriäthyls, welche namentlich in der zweiten Reaction hervortreten, sind eine Folge dieser Tendenz; dieselben erlauben vielleicht, diesen Körper zur Synthese zu benutzen, eine Ansicht, welche ich einer experimentellen Prüfung unterwerfen werde.

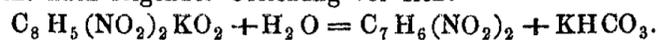
184. B. Radziszewski: Ueber die Nitroderivate der Phenyllessigsäure.

(Eingegangen am 24. Juni; verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

Vor einiger Zeit habe ich die Paranitrophenyllessigsäure dargestellt und ihre Eigenschaften beschrieben. Bei dieser Gelegenheit habe ich bemerkt, dass bei Nitrirung der Phenyllessigsäure sich immer eine andere mit oben genannter isomere Säure bildet; bis jetzt ist es mir zwar gelungen, dieselbe abzusondern, jedoch in nicht hinreichender Menge, um ein genaues Studium darüber machen zu können. — Ich befolgte hierbei folgende Methode:

Die Mutterlauge, in der sich die Parasäure abgesetzt hat, wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Marmor gesättigt und eingedampft. Man fügt Salzsäure hinzu, und giesst den Niederschlag aufs Filtrum; nachdem man denselben getrocknet hat, verwandelt man ihn in Bariumsalz. Zuerst krystallisirt in Warzen paranitrosaures Baryum; Alles, was nicht mehr in krystallisirte Körper übergeht, wird in wenig Wasser aufgelöst, mit Salzsäure angesäuert, der entstandene Niederschlag auf dem Filtrum aufgefangen und mehrmals aus Wasser oder aus Aether umkrystallisirt. Er ist Orthonitrophenyllessigsäure. Dieselbe ist ein fester Körper, weit löslicher im Wasser als die entsprechende Paranitrosäure. Sie schmilzt bei 98° C. und krystallisirt immer in Blättchen. Ihre Salze krystallisiren sehr schwierig. Durch Oxydation geben sie sehr leicht Orthonitrobenzoessäure (Schmelzpunkt 127° C.).

Ogleich mein Studium über die Dinitro-Phenyllessigsäure noch nicht zu Ende ist, so erlaube ich mir dennoch, eine sehr merkwürdige Zersetzung ihrer Kalium- und Natriumsalze in Erwähnung zu bringen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur und augenblicklich beim Kochen, geben diese in Wasser aufgelösten Salze Dinitrotoluol (Schm. 71° C.) und saures kohlensaures Kali. Diese Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:



Dieselbe Säure, wenn sie für sich erhitzt wird, zerfällt ganz glatt in Kohlensäureanhydrid und Dinitrotoluol.

Ich muss bemerken, dass die wässerigen Lösungen der Salze der mononitrirten Säuren, ohne Zersetzung zu erleiden, gekocht werden können.

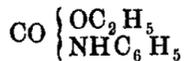
Löwen, im Juni 1870.

Laboratorium des Hrn. Prof. L. Henry.

185. Hugo Schiff: Ueber Carbanilidsäureäther.

(Mitgetheilt von Hrn. Oppenheim.)

Der Carbanilidsäureäther ist von Wilm und Wischin (Ann. d. Chemie Bd. 147, p. 157) durch directe Einwirkung von Anilin auf Aethylchlorocarbonat als wohlkrySTALLisirte, unzersetzt flüchtige Verbindung erhalten worden. Um die Heftigkeit der Reaction zu mässigen, arbeitete ich in folgender Weise mit ätherischen Lösungen und erhielt dabei einen Carbanilidsäureäther von etwas abweichenden Eigenschaften. — In das mit dem 10 bis 15fachen Volum absoluten Aethers gemischte, von Aussen gekühlte Chlorocarbonat goss ich tropfenweise Anilin ein, bis auf ein Gewichtstheil des ersteren zwei Theile Base verbraucht waren. Die ätherische Lösung ward vom salzsauren Anilin abfiltrirt, dieses mehrmals mit absolutem Aether gewaschen und die Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft. Der dickflüssige Rückstand ward zur Entfernung eines kleinen Ueberschusses von Anilin mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, von Neuem in absolutem Aether gelöst, und die filtrirte Lösung eingedampft. Der so erhaltene Aether, welcher selbst nach einer Woche bei 25—30° noch keine Spur von Krystallisation zeigte, ergab 65.4% C und 7% H, während die Formel



65.45% C und 6.7% H verlangt. Die Verbindung war also die gesuchte, und es wäre denkbar, dass der Unterschied auf einem grösseren oder geringeren Toluidingehalt des Anilins beruht. Das von mir angewandte kochte zwischen 184—186°.

Von den Angaben von Wilm und Wischin abweichend, fand ich ferner den in obiger Weise dargestellten Aether nicht unzersetzt flüchtig. Um denselben durch Destillation zu reinigen, wurde er in einer kleinen Retorte über freier Gasflamme rasch bis zu der Temperatur 230—240° erhitzt, bei welcher grössere Mengen überzugehen begannen.

Bis gegen 200° erleidet der Aether keine wesentliche Veränderung. Oberhalb 210° erfolgt Gasentwicklung (wohl Kohlensäure), es entweicht Aethylätherdampf und es destillirt eine farblose Flüssigkeit, namentlich zwischen 230 und 235°, wo das Thermometer stationär bleibt. Plötzlich erwärmt sich das Destillat, geräth in ein stossweises Kochen, entwickelt Aetherdampf und den Geruch des Phenyleyanats, und das ganze Destillat sowie die Flüssigkeit in der Destillationsröhre verwandelt sich in eine weisse Krystallmasse. Führt man zu destilliren fort, so erstarrt nun das weitere Destillat zu Krystallen, welchen eine farblose gelatinöse Substanz und eine wässrige Flüssigkeit beigemischt sind. Lässt man das Ganze einen Tag lang stehen, so ver-

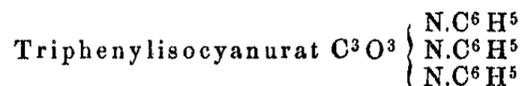
schwindet der Geruch nach Phenylcyanat und es bilden sich noch weitere Krystalle. Beim Erwärmen im Wasserbade destillirt eine Flüssigkeit von intensivem Weingeistgeruch, und man erhält auch beim Erwärmen mit Jod und Kali einen reichlichen Niederschlag von Jodoform. Wird die getrocknete Masse mit Aether behandelt, so bleiben die Krystalle ungelöst. Beim Eindampfen des Aethers bleibt eine Gelatine, welche sich bei 200° nicht weiter verändert, aber nach mehreren Tagen noch reichlich Krystalle absetzt. Auch Benzin kann zur Trennung der Krystalle dienen. Man kann in dieser Weise durch abwechselnde Behandlung mit Aether oder Benzin und Ueberhitzung des beim Eindampfen bleibenden Rückstandes noch einen grossen Theil in Krystalle verwandeln, zuletzt bleibt aber immer noch eine ziemliche Menge nicht krystallisirbarer Substanz, deren weitere Bearbeitung nicht mehr lohnend ist.

Die krystallisirte Gesamtmasse kann durch öftere fraktionirte Krystallisation aus starkem Alkohol in drei Portionen zerlegt werden, welche das Gemeinschaftliche zeigen, beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge oder leichter beim Schmelzen mit Kalihydrat in Anilin und Kohlensäure zu zerfallen, und beim raschen Erhitzen für sich intensiven Geruch nach Phenylcyanat zu entwickeln. Man erhält:

1) Kleine farblose concentrisch gruppirte Prismen, unlöslich in Wasser und Aether, kaum löslich in kaltem, und auch sehr schwer löslich in kochendem Weingeist, löslicher dagegen in einer weingeistigen Lösung der sub 2 und 3 zu beschreibenden Verbindungen; ziemlich löslich in heissem Benzol, aber daraus weniger gut krystallisirend. Schmelzpunkt bei verschiedenen Fractionen beobachtet 214—216°, corrigirt 222°. — Die C, H, N, Bestimmung führte zur einfachsten Formel C_7H_5NO des Phenylcyanats, die Verbindung ist aber offenbar das vor Kurzem von Hofmann (diese Berichte 1870, p. 267) beschriebene

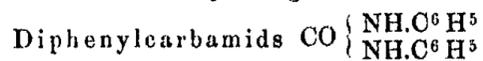


Hofmann lässt die Frage offen, ob die Phenylverbindung, ähnlich wie das entsprechende Methylderivat, sich unter dem Einfluss der Wärme in



umwandeln könne. Ohne Zweifel tritt bei der Zersetzung des Carbanilsäureäthers Phenylcyanat aus, condensirt sich zu Isocyanurat, welches sich dann seinerseits bei der Destillation zu Phenylcyanurat umsetzt. Die Verbindung kann in kleinen Mengen unzersetzt sublimirt werden.

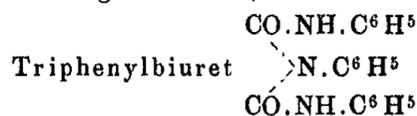
2) Glänzende lange Nadeln, leicht löslich in heissem Weingeist und auch in kaltem viel löslicher als (1), etwas löslich in Aether und in allerdings geringer Menge auch in siedendem Wasser. Bei verschiedenen Fractionen wurde der Schmelzpunkt 200° — 203° beobachtet. Diese Krystalle bilden den Haupttheil der Umsetzungsprodukte des Carbanilsäureäthers. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des



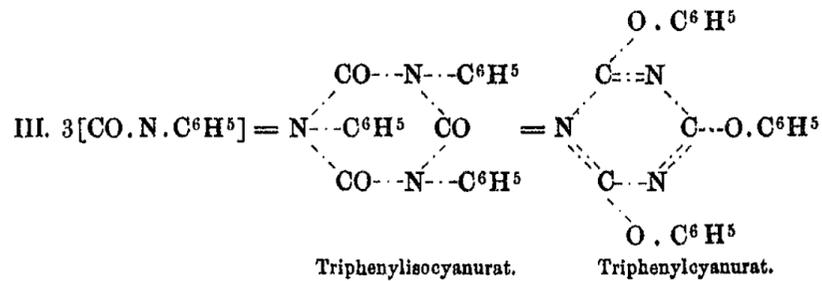
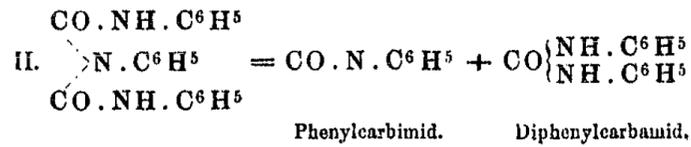
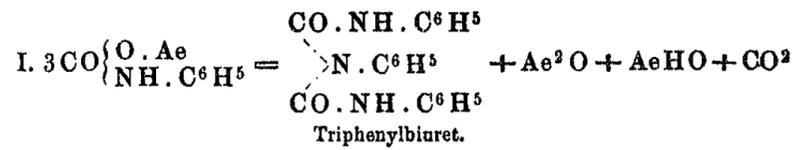
Bei Vergleichung mit reinem Diphenylcarbamid konnte in der That kein Unterschied aufgefunden werden.

3) Der auch in kaltem Alkohol ziemlich lösliche und daher in den Mutterlaugen bleibende Antheil; er zeigt sich auch in Aether und Benzin ziemlich löslich, nicht dagegen in Wasser. Aus keinem dieser Lösungsmittel kann er gut krystallisirt erhalten werden. Am besten kocht man die weingeistige Lösung mit wenig Kohle zur Entfernung eines harzigen Körpers, und schlägt mehrere Male durch Wasser nieder. In dieser Weise erhält man eine undeutlich krystallinische gelbliche Verbindung, welche bei etwa 105° schmilzt und bezüglich ihrer Zusammensetzung gerade Mittelzahlen zwischen Phenylcarbimid und Diphenylcarbamid liefert. Gewöhnliche concentrirte Salpetersäure verwandelt sie schon in der Kälte in ein gefärbtes Harz, während diese Säure in der Kälte auf Phenylecyanurat gar nicht und auf Diphenylcarbamid erst nach längerer Zeit einwirkt. Die Verbindung kann destillirt werden, aber das Destillat erstarrt zum Theil krystallinisch und liefert nun nach dem Waschen mit Aether die sub 1 und 2 beschriebenen Krystalle.

Die Verbindung kann ihren Eigenschaften nach nicht als Gemenge von 1. und 2. betrachtet werden; man hat sie vielmehr als selbstständige Verbindung aufzufassen, und zwar als ein



Sie bildet augenscheinlich den Haupttheil der oben erwähnten gelatinösen Masse und zugleich das nothwendige Zwischenglied zwischen dem dickflüssigen Carbanilsäureäther und dem sub 1. und 2. erwähnten Zersetzungsprodukten. Lässt man den in Zersetzung begriffenen Aether erkalten, nachdem bei etwa 210 — 220° die erste reichliche Entwicklung von Aether-, Alkohol- und Phenylecyanat-Dampf erfolgt ist, so erstarrt der Rückstand zu einem bernsteinfarbenen Glas. Dieses ist ohne Zweifel unreines Triphenylbiuret, welches sich dann bei der Destillation zwischen 230 und 240° grösstentheils in Phenylcarbimid und Diphenylcarbamid zerlegt. Die folgenden Formeln geben uns hiernach ein Bild von der Zersetzung des Carbanilsäureäthers:



Das Auftreten von Diphenylcarbamid ist bereits von Wilm und Wischin bei Zersetzung des Carbanilidsäureäthers mittelst Anilin oder mittelst concentrirter Kalilauge beobachtet worden. Den Schmelzpunkt und die Löslichkeit in absolutem Alkohol haben sie ohne Zweifel mit der vermeintlich reinsten ersten Krystallisation bestimmt, und sie finden für den auch in siedendem Alkohol nur äusserst schwierig löslichen Körper einen Schmelzpunkt von 225° . Dies ist aber gerade der von Hofmann für Triphenylisocyanurat bestimmte Schmelzpunkt. Auch ist das Diphenylcarbamid in heissem Alkohol leicht löslich und es wäre hiernach nicht unmöglich, dass schon Wilm und Wischin das bei der Zersetzung der Carbamidsäureäthers auftretende Isocyanurat in Händen gehabt hätten.

Aethylanilin wirkt auf Aethylchlorocarbonat weit weniger heftig als Anilin. Der flüssige Aethylphenylcarbaminsäureäther erleidet beim Erhitzen keine der obigen vergleichbare Zersetzung. Im Oelbad bei $245-250^{\circ}$ destillirt eine schwach gelbliche Flüssigkeit, welche ich noch nicht analysirt habe, die aber wahrscheinlich der unzersetzte Aether ist.

Florenz, Istituto superiore. Juni 1870.

186. A. W. Hofmann: Ueber die aromatischen Cyanate.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium, LV. Vorgetr. vom Verf.)

Die einzige dieser Klasse angehörige Verbindung, welche man einigermaassen studirt hat, ist das Phenylcyanat. Vor etwa 20 Jahren habe ich diesen Körper in einer sehr complexen Reaction aufgefunden, indem ich eine Substanz, die ich damals mit dem Namen Oxamelanil oder Melanoximid*) bezeichnete, und die man heutzutage als Oxalyldiphenylguanidin auffassen würde, der trocknen Destillation unterwarf. Das Phenylcyanat — ich nannte den Körper damals Anilocyansäure — bildet sich hierbei in nur ganz geringer Menge; ich habe niemals mehr als einige Gramme in meinem Besitz gehabt und nur den scharf ausgesprochenen Eigenschaften des Körpers ist es zu danken, dass ich im Stande war ihn richtig zu interpretiren.

Acht Jahre später bin ich diesem Körper von Neuem begegnet. Nachdem ich gefunden hatte, dass sich der Diphenylsulfoharnstoff unter dem Einfluss des Phosphorsäureanhydrids in Anilin und Phenylsenföl spaltet, lag der Gedanke nahe, diese Reaction für die Darstellung des Phenylcyanats zu verwerthen und diesen Körper durch Destillation des normalen Diphenylharnstoffs mit wasserfreier Phosphorsäure zu gewinnen.**)

In der That lässt sich denn auch auf diese Weise Phenylcyanat darstellen. Man braucht trocknes Diphenylcarbamid nur mit Phosphorsäure zu erwärmen, um alsbald den furchtbaren Geruch des Cyanats wahrzunehmen; werden beide Körper mit einander destillirt, so sieht man das Phenylcyanat in farblosen Tropfen übergehen. Als aber der Versuch in etwas grösserem Maasstabe angestellt wurde, erwies sich die Ausbeute so klein, dass ich diesen Process mehr als eine Bildungsweise denn als eine Darstellungsmethode betrachten musste. —

Die Versuche über die Senföle haben mich in letzter Zeit zu einem einfachen Verfahren geführt, das Phenylcyanat und seine Homologen darzustellen.

In einer früheren Mittheilung***) habe ich auf die Leichtigkeit aufmerksam gemacht, mit der sich die Senföle ein Mol. Alkohol zulegen. Phenylsenföl mit Alkohol längere Zeit erhitzt, liefert das schön krystallisirte halbgeschwefelte Phenylurethan, welches für sich, oder besser mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, sich wieder in seine Componenten, nämlich in Alkohol und Phenylsenföl spaltet.

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm., LXXIV, 9.

**) Hofmann, Lond. R. S. Proc. IX, 275.

***) Hofmann, Diese Berichte Jahrg. II, S. 116.

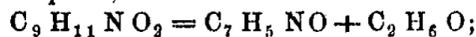
Sollte man, wenn man im Sinne dieser Erfahrung das normale Phenylurethan mit Phosphorsäure der Destillation unterwarf, nicht Phenylcyanat erhalten können?

Versuche in der Phenylreihe.

Phenylurethan. Das Phenylurethan ist bekannt. Ich habe dasselbe schon bei der oben angeführten Untersuchung des Phenylcyanats erhalten. Behandelt man diesen Körper mit Methyl-, Aethyl- oder Amylalkohol, so entstehen die Phenylurethane der Methyl-, Aethyl- und Amylreihe. *) Später ist das Phenylurethan der Aethylreihe, der Phenylcarbaminsäure-Aethyläther, eingehend von den HH. Wilm und Wischin **) untersucht worden, welche diesen Körper durch die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf das Anilin erhalten haben.

Ich habe die Versuche der HH. Wilm und Wischin wiederholt und kann die Angaben derselben vollkommen bestätigen. Der auf diese Weise entstehende Körper ist identisch mit dem früher von mir erhaltenen. Der Schmelzpunkt des mehrfach umkrystallisirten Körpers wurde zu 51° gefunden. Die HH. Wilm und Wischin geben $51.5\text{--}52^{\circ}$ an. Der Siedepunkt lag bei 237° , wie ihn die genannten Beobachter fanden.

Die HH. Wilm und Wischin geben an, der Phenylcarbaminsäure-Aethyläther — sie nennen ihn Carbanilidsäure-Aether — sei unzersetzt flüchtig. Ich finde, dass bei der Destillation allerdings der grössere Theil unzersetzt übergeht, ein Theil aber sich in Phenylcyanat und Alkohol spaltet,



also ganz im Sinne der Auffassung, zu der mich das Studium des halbgeschwefelten Phenylurethans geführt hatte. — Bei der Destillation entsteht alsbald der mir noch aus früherer Zeit wohl bekannte Geruch des Phenylcyanats, den in der That auch die HH. Wilm und Wischin beobachtet haben, denn sie sagen von dem Carbanilidsäure-Aether: „die Dämpfe dieses Körpers reizen die Augen stark zu Thränen, riechen aber verdünnt entfernt nach Bittermandelöl.“ Was die HH. Wilm und Wischin gerochen haben, war das Phenylcyanat. Lässt man das Gemenge von Phenylcyanat und Alkohol, welches man neben viel unzersetztem Phenylurethan bei der Destillation des letzteren erhält, 24 Stunden stehen, so ist der Geruch des Cyanats verschwunden; Cyanat und Alkohol haben sich wieder zu Phenylurethan vereinigt.

Nach diesen Beobachtungen über das Verhalten des Phenylurethans unter dem Einfluss der Wärme liess es sich kaum mehr be-

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm., LXXIV., 16.

**) Wilm und Wischin, Ann. Chem. Pharm., CXLVII., 157.

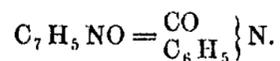
zweifeln, dass man mit Phosphorsäureanhydrid das Phenylcyanat erhalten müsse.

Der Versuch hat diese Erwartung in erfreulichster Weise bestätigt.

Phenylcyanat. Erhitzt man ein Gemenge von Phenylurethan mit wasserfreier Phosphorsäure, so destillirt eine reichliche Menge farblos, das Licht in auffallender Weise stark brechender Flüssigkeit von stechendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch. Diese Flüssigkeit ist Phenylcyanat, welches nur noch einmal destillirt zu werden braucht, um als reiner Körper erhalten zu werden. Die Ausbeute ist wie bei allen Operationen in der aromatischen Reihe, bei denen das Phosphorsäureanhydrid eine Rolle spielt, keineswegs die theoretische aber doch eine der Theorie nahe kommende.

Die Auffindung einer einfachen Methode das Phenylcyanat darzustellen, war mir aus mehr als einem Grunde erwünscht. Zunächst bin ich jetzt im Stande, den Siedepunkt des Körpers genauer anzugeben. Derselbe liegt bei 163°. Bei der früheren Bestimmung, für welche nur wenige Gramme angewendet werden konnten, war derselbe zu 178° gefunden worden.

Das spezifische Gewicht des Phenylcyanats ist bei 15° 1.092. Die Dampfdichte wurde im Anilindampfe bestimmt. Die gefundene Zahl bestätigt die schon früher durch die Analyse festgestellte Formel



Gasvolumgewicht	Theorie	Versuch
auf Wasserstoff bezogen	59.5	58.9
auf Luft bezogen	4.13	4.09.

Was das Verhalten des Körpers zu anderen Substanzen anlangt, so darf ich auf meine frühere Abhandlung verweisen. Mit Wasser entsteht neben Kohlensäure Diphenylcarbamid; mit den Alkoholen zusammengebracht, reproducirt er Urethane; mit Ammoniak und seinen Derivaten vereinigt er sich alsbald zu einer unabsehbaren Mannigfaltigkeit von Harnstoffen. Aber auch anderen Verbindungen gegenüber zeigt er eine bemerkenswerthe Reactionsfähigkeit. Noch will ich erwähnen, dass mir der Besitz einer grösseren Menge von Phenylcyanat Gelegenheit gegeben hat, das schon früher*) wahrgenommene Verhalten des Körpers zum Triäthylphosphin von Neuem zu beobachten. Taucht man einen mit Phosphorbase befeuchteten Glasstab in eine grössere Menge von Phenylcyanat, so erfolgt nach einigen Augenblicken eine heftige Wärmeentwicklung und die ganze Masse erstarrt zu prächtigen Krystallen.

Das Hauptproduct, welches sich in dieser Reaction bildet, ist ein im Wasser unlöslicher, in siedendem Alkohol nicht ganz leicht lös-

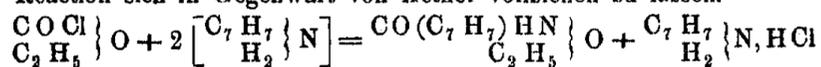
*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm., Suppl. I. 57.

licher und beim Erkalten in feinen Prismen krystallisirender Körper, welcher bei einer schon früher angestellten Analyse die Zahlen des cyansauren Phenyls geliefert hat, also wohl als Phenylcyanurat betrachtet werden kann. Ich möchte aber die Frage offen lassen, ob diese Substanz mit einer der beiden bereits bekannten Phenylcyanurate, von denen das eine durch die Einwirkung des Chlorcyans auf Phenol,*) das andere aus dem Triphenylmelamin entsteht,**) identisch ist. Einer eingehenden Untersuchung dieses Körpers, so wie der Nebenproducte, welche sich in der in Frage stehenden Reaction bilden, steht jetzt, da das nöthige Material vorhanden ist, keine Schwierigkeit im Wege.

Noch mögen hier einige Bemerkungen über die Homologen des Phenylcyanats Platz finden.

Versuche in der Tolyldreihe.

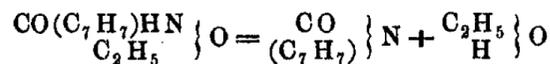
Tolylurethan. Der Chlorkohlensäure-Aether wirkt mit der allergrössten Heftigkeit auf das Toluidin ein, so dass es zweckmässig ist die Reaction sich in Gegenwart von Aether vollziehen zu lassen.



Der von dem chlorwasserstoffsauren Toluidin abfiltrirte Aether hinterlässt beim Verdampfen das Tolylurethan als ein aromatisches Oel, welches nur schwierig, in der Regel erst nach längerem Verweilen in einer Kältemischung erstarrt.

Das Tolylurethan ist in Wasser unlöslich; es löst sich dagegen in Alkohol und Aether mit Leichtigkeit. Aus ersterem krystallisirt es in schönen langen Prismen, die schon bei 52° schmelzen.

Tolylcyanat. Bei der Destillation für sich, verhält sich das Tolylurethan wie das Phenylurethan, indem der grössere Theil unzersetzt übergeht, ein kleinerer Theil aber sich in Tolylcyanat und Alkohol spaltet.



Findet die Destillation bei Gegenwart von wasserfreier Phosphorsäure statt, so wird der Alkohol fixirt und das Tolylcyanat destillirt im nahezu reinen Zustande. Es bedarf in der That nur noch einer Rectification um es vollkommen rein zu erhalten. Das Tolylcyanat ist eine farblose Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen und heftigem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch, welche bei 185° siedet.

Bei der Dampfdichtebestimmung im Anilindampf ergaben sich folgende Zahlen:

*) Hofmann, diese Berichte, Jahrg. III. 275.

***) Hofmann, diese Berichte, Jahrg. III. 274.

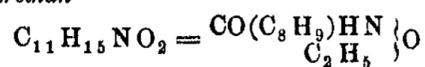
	Theorie	Versuch	
		I.	II.
Gasvolumgewicht			
auf Wasserstoff bezogen	66.5	64.6	65.7
auf Luft bezogen	4.61	4.48	4.56.

Gegen Wasser und seine Derivate, ebenso wie gegen Ammoniak und seine Abkömmlinge, verhält sich das Tolylycyanat wie das Phenylcyanat. Bei der Behandlung mit Wasser entsteht unter Kohlensäureentwicklung Ditolylharnstoff, mit den Alkoholen bilden sich die Urethane, mit Ammoniak und den Aminen entsteht die Gruppe der substituirten Harnstoffe. Triäthylphosphin bewirkt dieselbe Umbildung wie bei der Phenylverbindung; die Metamorphose erfolgt indessen etwas weniger schnell. Das gebildete sehr schön krystallisirende Product soll auch noch näher untersucht werden.

Versuche in der Xylylreihe.

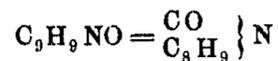
Die Erscheinungen verlaufen genau wie in der Phenyl- und Tolylylgruppe. Das Xylidin ist indessen entschieden träger, als das Anilin und Toluidin.

Das *Xylylurethan*



krystallisirte in schönen Nadeln, welche bei 58° schmelzen.

Das *Xylylcyanat*



ist eine wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit von schwachem, die Augen nur wenig reizendem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 200°. Die Dampfdichte wurde im Anilindampfe genommen.

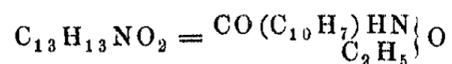
	Theorie	Versuch
Gasvolumgewicht		
auf Wasserstoff bezogen	73.5	74.69
auf Luft bezogen	5.10	5.18.

Bei dem Xylylcyanate erweist sich die Reactionsfähigkeit, welche bei den entsprechenden Gliedern der Phenyl- und Tolylylreihe so entschieden auftritt, schon wesentlich abgeschwächt. Die Verbindungen, welche bei dem Phenyl- und Tolylylcyanat fast augenblicklich erscheinen, bilden sich mit dem Xylylcyan oft erst nach Verlauf von Tagen. Selbst mit dem Triäthylphosphin erstarrt das Xylylcyanat nur langsam.

Versuche in der Naphtylreihe.

Naphtylurethan. Es wurde, der Bildung der übrigen hier beschriebenen Urethane analog, durch die Einwirkung des Chlorkohlensäure-Aethers auf das Naphtylamin gewonnen. In Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher, daraus in Nadeln krystallisirender Körper,

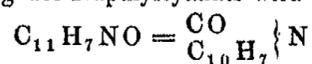
welcher bei 79° schmilzt. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel



ausgedrückt.

Naphtylcyanat. Ueber diese Verbindung liegen bereits einige kurze Angaben vor. Nachdem ich gefunden hatte, dass das Diphenylcarbamid bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid etwas Phenylcyanat liefert, hat Hr. Vincent Hall*) in meinem Laboratorium den analogen Versuch in der Naphtylreihe angestellt, aber nur eine noch geringere Menge der entsprechenden Naphtylverbindung erhalten. Die Bildung des Naphtylcyanats auf dem angedeuteten Wege war jedoch festgestellt.

Bei der Destillation des Naphtylurethans mit wasserfreier Phosphorsäure wird das Naphtylcyanat in reichlicher Menge erhalten. Es ist eine farblose, schon etwas schwer bewegliche Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 269—270° liegt. Der Dampf des Körpers besitzt noch den stechenden Geruch, welcher den Cyanaten eigenthümlich ist; bei gewöhnlicher Temperatur aber ist das Naphtylcyanat fast geruchlos. Die Zusammensetzung des Naphtylcyanats wird durch die Formel



ausgedrückt; ich habe mich aber begnügt, diese Formel durch die Reactionen des Körpers festzustellen. Angesichts des Verhaltens zum Wasser und Ammoniak sammt seinen Derivaten, konnte über die Natur der Verbindung kein Zweifel obwalten. Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher sich alle diese Reactionen bei der Naphtylverbindung vollziehen. Das Naphtylcyanat arbeitet mit ungleich grösserer Schnelligkeit und Präcision als der analoge Xylylkörper, dies zeigt sich ganz besonders bei der Einwirkung des Triäthylphosphins, welches das Cyanat der Naphtylreihe fast augenblicklich zum Erstarren bringt.

Schliesslich sage ich Hrn. F. Hobrecker für seine thatkräftige Hülfe bei Anstellung der beschriebenen Versuche meinen besten Dank.

187. A. W. Hofmann: Vorlesungsversuche.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium, LVI. Vorgetr. vom Verf.)

Indem ich, im Sinne eines früher gemachten Vorschlags**), mir erlaube, der Gesellschaft einige neuere didaktische Erfahrungen mitzutheilen, welche ich in den letzten Monaten gesammelt habe, kann ich

*) Vincent Hall, Lond. R. S. Proc. IX. 365.

**) Diese Berichte Jahrg. II., 267.

nicht umhin, denjenigen Fachgenossen meinen freudigen Dank auszudrücken, welche sich an dem Austausch des kleinen wissenschaftlichen Erwerbs, der bisher einem grösseren Kreise nur selten zugänglich war, haben betheiligen wollen. Freilich möchte ich auch nicht unterlassen, den Wunsch auszusprechen, diese Betheiligung möge in dem kommenden Studienjahre eine noch lebendigere sein, als in dem zur Neige gehenden.

Nach dem Eindruck zu urtheilen, der mir aus der Besprechung mit Freunden über diesen Gegenstand geblieben ist, scheint noch immer bei Vielen ein Bedenken zu walten, Dinge mitzutheilen, welche möglicher Weise der Eine oder der Andere bereits kennt, durch deren Verbreitung aber der grossen Anzahl derer, welche die betreffende Erfahrung noch nicht gemacht haben, ein wesentlicher Dienst geleistet ist. Es wird in der That nicht selten vorkommen, dass Beobachtungen mitgetheilt werden, die schon Vielen bekannt, die vielleicht sogar schon irgendwo veröffentlicht sind; allein wenn dem so wäre, so würde sich dies ja alsbald bei der Besprechung im Schoosse der Gesellschaft herausstellen und das von Vielen Gekannte würde begreiflich in den Berichten keine Aufnahme finden.

Wie schwer es ist, zu wissen, ob ein Versuch wirklich neu ist, darüber ist mir in letzter Zeit erst noch Erfahrung geworden. Im verflossenen Jahre, gelegentlich des Besuchs der Ohemischen Gesellschaft im Universitäts-Laboratorium, habe ich den Vereinsgenossen eine Reihe von Versuchen vorgeführt und unter anderm gezeigt, wie man mässige Wärmeentwicklung durch Eintauchen einer Aether enthaltenden Glasröhre in die wärmeentwickelnde Masse und Anzünden des Aetherdampfes auch auf weite Entfernungen hin zur Anschauung bringen kann.*) Ich weiss jetzt, dass diese Versuchsform nichts weniger als neu ist und dass sie von Faraday vor mehr als 20 Jahren bereits, in den berühmten *Juvenile Lectures*, welche der gefeierte Forscher um Weihnachten vor einem zahlreichen Publicum von kleinen und grossen Kindern in der Royal Institution zu halten pflegte, angewendet worden ist. Nichts desto weniger zweifle ich nicht, ja ich weiss es mit Sicherheit, dass ich durch Mittheilung dessen, was ich für neu hielt, Vielen einen wahren Gefallen gethan habe. Ich trage sogar kein Bedenken, hier noch einer kleinen Verbesserung dieses Versuches zu gedenken, selbst auf die Gefahr hin, dass auch diese Verbesserung nicht ganz neu ist.

Statt eine ätherhaltende Röhre in die wärmeentwickelnde Flüssigkeit, also z. B. in eine Mischung von Wasser und Schwefelsäure oder in eine übersättigte Lösung von essigsaurem Natrium einzuführen, gestaltet sich der Versuch einfacher, bequemer und effectvoller, wenn man den Aether geradezu in den ziemlich vollen Ballon giesst, in

*) Diese Berichte Jahrg. II., 256.

welchem sich die Reaction vollendet und den Aetherdampf an der Mündung desselben anzündet.

1. Entzündung von Wasserstoffverbindungen in Berührung mit rauchender Salpetersäure.

Es ist aus den Untersuchungen von Graham bekannt, dass der Phosphorwasserstoff, welcher durch Berührung mit Schwefel, oder anderswie seine Selbstentzündlichkeit verloren hat, dieselbe wieder erhält, wenn man ihn mit salpetriger Säure in Berührung bringt. Phosphorwasserstoffblasen entzünden sich, wenn man einen mit heisser rauchender Salpetersäure befeuchteten Glasstab über die Wasseroberfläche hält, aus der sie emporsteigen. Giesst man einige Tropfen erwärmter rauchender Salpetersäure in einen Cylinder nicht freiwillig entzündlichen Phosphorwasserstoffgases, so findet eine äusserst heftige, nicht ganz ungefährliche Detonation statt.

Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff werden ebenfalls durch rauchende Salpetersäure unter Feuererscheinung zerlegt, allein es kommt hier, zumal bei dem Schwefelwasserstoff, wesentlich auf die Reinheit des entwickelten Gases an. Enthält der Schwefelwasserstoff eine reichliche Menge freien Wasserstoffgases, so erfolgt die Verbrennung nicht. Es empfiehlt sich desshalb für den vorliegenden Versuch, das Schwefelwasserstoffgas nicht aus Schwefeleisen, sondern aus nativem Antimon-sulfid zu bereiten.

Am schönsten zeigt sich diese Erscheinung bei dem Jodwasserstoff. Giesst man aus einer Probiröhre einige Cubikcentimeter gelinde erwärmter rauchender Salpetersäure in einen mässig grossen Cylinder voll Jodwasserstoffsäuregas, so schlägt alsbald eine grosse rothe Flamme empor, welche in eine violette Wolke von Joddämpfen eingehüllt ist. Gleichzeitig werden die Innenwände des Cylinders von einem Netzwerke stahlgrauer Jodkrystalle überzogen.

2. Beobachtung complementärer Farben bei der Beschauung eines Körpers im durchfallenden und im reflectirten Lichte.

Viele gefärbten Substanzen zeigen bekanntlich im reflectirten Lichte die Farbe, welche mit der im durchfallenden Lichte beobachteten complementär ist. Diese Erscheinung lässt sich besonders elegant bei den Anilinfarbstoffen und zumal bei dem gewöhnlich als Jodgrün bezeichneten Anilingrün wahrnehmen.

Jedermann kennt das gesättigte Purpurroth, welches die Salze des Rosanilins bei durchfallendem Lichte in Lösung zeigen; seltener hat man Gelegenheit, das prachtvolle Cantharidengrün zu beobachten, in welchem die Flächen grösserer Krystalle dieser Salze spiegeln.

Lässt man eine concentrirte Lösung von Jodgrün in Alkohol auf

einer Glasschale entweder an der Luft oder besser auf dem Wasserbade verdampfen, so überzieht sich die Schale mit einem homogenen vollkommen durchsichtigen Firniss, welcher im durchfallenden Lichte eine prachtvoll grüne Farbe zeigt, im reflectirten Lichte aber einen höchst charakteristischen, zumal beim Reiben sehr bestimmt hervortretenden rothen Kupferglanz besitzt.

Wird nunmehr ein Theil der Glasschale gelinde erhitzt, so verwandelt sich, wie ich bereits früher gezeigt habe*), das Grün in Violet, indem das Dijodmethylat des Trimethylrosanilins unter Entwicklung von Jodmethyl in Monojodmethylat übergeht. Ueberall, wo die Schale im durchfallenden Lichte schön violet erscheint, zeigt sie nunmehr im reflectirten Lichte einen rein gelben Messingglanz.

Wenn man schon im Allgemeinen einerseits Grün und Roth, andererseits Blau und Gelb als complementäre Farben gelten lässt, so hat sich mein verehrter College Hr. Geh. Rath Dove in den angeführten Fällen noch durch besondere Versuche überzeugt, dass die bei den Anilinfarbstoffen im durchfallenden und im reflectirten Lichte beobachteten Farbentöne sich in der That zu weissem Lichte ergänzen.

Die grüne und rothe Farbe, welche die Rosanilinsalze beziehungsweise im reflectirten und im durchfallenden Lichte zeigen, entsprechen den complementären Farben eines im polarisirten Lichte durch ein doppelbrechendes Prisma als Analyser betrachteten Gypsblättchens von $\frac{1}{4}$ Gangunterschied.

Die saftgrüne Farbe des Jodgrüns im durchfallenden Lichte und der kupferrothe Glanz, welchen dieser Farbstoff im reflectirten Lichte bietet, fallen mit den Farben eines Gypsblättchens von $\frac{3}{4}$ Gangunterschied zusammen.

Was schliesslich die blauviolette Farbe des aus dem Jodgrün durch Erwärmung entstehenden Methylviolets anlangt und den Messingglanz, welchen diese Substanz reflectirt, so fand sich in der reichen Sammlung des Hrn. Dove kein Gypsblättchen vor, welches, im polarisirten Lichte betrachtet, genau die hier beobachteten complementären Farben gezeigt hätte. Die bei dem letztgenannten Anilinkörper auftretenden Farben liegen etwa in der Mitte zwischen denen, welche man bei der Betrachtung von Gypsblättchen von $\frac{1}{4}$ und von $\frac{3}{4}$ Gangunterschied wahrnimmt.

3. Färbekraft einiger Anilinfarbstoffe.

Wer erinnert sich nicht an die zahlreichen Beispiele der Theilbarkeit der Materie, welche in physikalischen Vorlesungen angeführt zu werden pflegen, an den Reiter, der sammt seinem Pferde in das Gold eines Ducaten gehüllt ist, an die zu meilenlangem Draht aus-

*) Hofmann und Girard, Diese Berichte Jahrg. II, S. 446.

gezogene kleine Goldmünze, an die vergoldete irdene Schüssel, welche man in den Töpfereien von Staffordshire für einen Sixpence kaufen kann?

Kaum minder schlagende Illustrationen für die Theilbarkeit der Materie liefern die Anilinfarben. Das Interesse, mit dem mehrere physikalische Freunde einige hierher gehörigen Erscheinungen noch jüngst erst im hiesigen Laboratorium betrachtet haben, veranlasst mich, die Ergebnisse mitzuthellen, welche bei verschiedenen Versuchen über die Färbekraft der Anilinfarben erhalten wurden.

Die Auflösung eines Rosanilinsalzes — da es sich hier stets um sehr verdünnte Lösungen handelt, so ist es ganz einerlei, welches Salz man anwendet — mit einige Tropfen Essigsäure enthaltendem Wasser so weit verdünnt, dass auf 1 Th. Färbesalz 1 Million Theile Flüssigkeit kommt (1 Milligramm auf 1 Liter Flüssigkeit), besitzt noch eine tief carmoisiröthe Farbe. Ein mit verdünnter Essigsäure angefeuchteter Seidebüschel wird von dieser Lösung augenblicklich schön roth gefärbt. Erhöht man den Wassergehalt bis auf 25 Million ($\frac{1}{25}$ Milligramm im Liter), so ist die rothe Tinte immer noch sehr deutlich und eingelegte Seide erscheint nach einer viertel Stunde lichtroth gefärbt. Verdünnt man noch weiter, so zeigt es sich, dass bei dem Verhältniss von 1 Th. Färbesalz auf 100 Millionen Theile Wasser ($\frac{1}{100}$ Milligr. im Liter) die Grenze erreicht ist, bei welcher die Farbe noch sichtbar ist. Dünne Schichten dieser Flüssigkeit erscheinen in der That schon ganz farblos und man muss durch dickere Schichten (von etwa $\frac{1}{2}$ Meter) hindurchsehen oder die Oberfläche der Flüssigkeit halb im durchfallenden, halb im reflectirten Lichte betrachten, um die Tinte noch deutlich wahrnehmen zu können. Interessant ist es alsdann, einen weissen Seidefaden in ein nicht allzu geringes Volum dieser nahezu farblosen Flüssigkeit einzuhängen. Nach 24 Stunden erscheint ein solcher Faden ganz deutlich und zwar ungleich tiefer gefärbt als die färbende Flüssigkeit. Angesichts dieser Erscheinung können wir nicht bezweifeln, dass sich im Schoosse der scheinbar ruhenden Flüssigkeit Strömungen vollziehen, in Folge deren die gefärbten Wassermoleküle nach einander an dem ruhenden Faden vorbeigeführt werden; und es deuten daher auch die hier verzeichneten Beobachtungen auf einen Bewegungszustand der Moleküle hin, zu dessen Annahme die Naturforscher auf den verschiedensten Bahnen gelangt sind.

Experimentirt man statt mit einem Rosanilinsalz mit einem der zahlreichen Farbderivate des Rosanilins, so beobachtet man ein ganz ähnliches Färbevermögen. Der Versuch wurde noch speciell mit dem Aethylviolet und dem Jodgrün angestellt. In beiden Fällen war die Färbung bis zur Verdünnung selbst von 100 Millionen noch sichtbar, und beide Lösungen fixirten auf einem Seidefaden nach längerer Zeit die betreffende Farbe schwach, aber deutlich. Die beiden letztgenann-

ten Farbstoffe eignen sich aber für diese Grenzversuche minder gut, als die Rosanilinsalze, da Violet und Grün im verdünnten Zustande der Farbe näher liegen, welche man beim Durchsehen durch beträchtliche Schichten reinen Wassers beobachtet.

4. Salpetersäurebildung bei der Verbrennung des Wasserstoffs in der Luft.

Es ist bekannt, dass sich bei der Explosion eines Gemenges von Wasserstoff und Luft im Eudiometer stets Spuren von Stickstoffoxyden bilden und dass bei der einfachen Verbrennung des Wasserstoffs in der Luft gleichfalls immer ein wenig Stickstoff oxydirt wird. In letzter Zeit habe ich diese Erscheinung unter Bedingungen beobachtet, welche vielleicht der Mittheilung nicht unwerth sind.

Gelegentlich einer populären Vorlesung sollte der Versuch der Wasserbildung in recht grossem Maassstabe angestellt werden. Zu dem Ende traten die beiden Gase in einem Glasballon von 10 Liter Capacität zusammen. Der Ballon war auf beiden Seiten mit Tabulaturen versehen, durch welche die in Platindüsen endigenden Glasröhren eingeführt wurden. Das gebildete Wasser floss aus dem abwärts gerichteten Halse des Ballons ab. Als in einem Versuche, bei welchem die Luft in dem Ballon nicht durch Sauerstoff verdrängt worden war, der Wasserstoff einige Minuten lang in dem ihn umspülenden Sauerstoff gebrannt hatte und die ersten Wassertropfen in die unter dem Halse stehende Sammelflasche niederrannen, war ich erstaunt, das Gefäss sich mit rothen Dämpfen erfüllen zu sehen, deren Menge sich noch vermehrte, als die Korke, welche die Glasröhren in den seitlichen Tabulaturen befestigten, momentan gelockert wurden. Der kleinste Tropfen des abfliessenden Wassers röthete Lacomustinctur; die Flüssigkeit schmeckte deutlich sauer und lieferte mit Schwefelsäure und Eisenvitriol die Reaction der Salpetersäure.

Bei einem Versuche, in welchem sich binnen 30 Minuten 30 Gramm Wasser gebildet hatten, wurde die Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt und die Lösung in einem grossen Uhrglase auf dem Wasserbade eingedampft. Nach dem Erkalten war eine reichliche Krystallisation der charakteristischen Nadeln des Ammoniumnitrats angeschossen.

Schliesslich mag bemerkt werden, dass der hier beschriebene einfache Apparat den Process der Wasserbildung in überraschender Weise veranschaulicht. Wird der Versuch zu Anfang der Vorlesung in Gang gesetzt, so hat sich am Schlusse derselben ein Champagnerglas bis zur halben Höhe mit Wasser gefüllt.

5. Flüssiges Cyan.

Das Cyan gehört zu den leichtzuverflüssigenden Gasen. Bei 20° sind 4, bei 0° nur 1½ Atmosphären Ueberdruck nöthig, um das

Cyngas zu condensiren. Bei -21° ist das Cyan bei gewöhnlichem Luftdruck flüssig und in Nähe der Erstarrungstemperatur des Quecksilbers endlich ist es fest. Die Erscheinung der Liquefaction lässt sich also bei dem Cyngas fast ebenso leicht beobachten, wie bei der schwefligen Säure.

Wenn man bisher in Vorlesungen das Flüssigwerden des Cyngases hat zeigen wollen, so hat man den Versuch entweder in einer Faraday'schen Röhre oder in dem bekannten Magnus'schen Compressionsapparat angestellt. Nach beiden Methoden erhält man das Cyan leicht flüssig. Allein die verdichtete Menge ist immer eine sehr beschränkte, auf grössere Entfernungen kaum sichtbare; ausserdem aber verliert der Versuch viel an Anschaulichkeit durch den Umstand, dass man das gewonnene flüssige Cyan nicht wieder alsbald als Gas in die Atmosphäre strömen lassen kann, um es an seinen Eigenschaften, seiner Flamme zumal, wiederzuerkennen.

Die Leichtigkeit, mit der sich die verdichtete schweflige Säure in mit Glashähnen versehenen Gefässen aufbewahren lässt, gab zunächst Veranlassung, grössere Mengen von Cyngas in starken Glasröhren, an deren Mündung ein Geissler'scher Glashahn angeschmolzen war, zu condensiren. Es zeigte sich aber bald, dass man zu diesem Ende gar keines Glashahnes bedarf, indem es einfach genügt, einen Metallhahn auf die Glasröhre in geeigneter Weise zu befestigen.

Die Methode des Versuches, bei der man schliesslich als der zweckmässigsten stehen blieb, ist folgende:

Auf eine gewöhnliche, etwa 30 Centimeter lange Verbrennungsröhre, welche an einem Ende zugeschmolzen ist, wird mit Siegelack eine Messingfassung aufgekittet, in die ein gutgearbeiteter Messinghahn eingeschraubt werden kann. Der Messinghahn ist in der Verlängerung der Achse der Röhre mit einer gewellten Schlauchtülle versehen. Um die Luft aus dem Apparate zu entfernen, wird eine dünne, bis auf den Boden reichende Entwicklungsröhre durch den offenen Hahn eingeführt und ein Strom trocknen Cyngases eingeleitet, bis das aus der Tülle entweichende Gas beim Verbrennen die reine Cyanflamme zeigt. Die Entwicklungsröhre wird alsdann entfernt und der Hahn geschlossen.

Als Verdichtungsapparat dienen zwei starke Literflaschen, welche am Boden mit Tubulaturen versehen sind. Beide Flaschen stehen mittelst eines starken, in Leinwand eingenähten Kautschukschlauches von $1\frac{1}{2}$ Meter Länge in Verbindung. Die eine Flasche wird etwas höher, als die andere aufgestellt, in der Art, dass, wenn man die tiefer stehende bis in den Hals mit Quecksilber füllt, das Metall in der höher stehenden immer noch über die seitliche Tubulatur emporsteigt. In den Hals der quecksilbergefüllten Flasche wird jetzt mittelst eines guten Korks, der noch überdies mit Draht an dem

Halse befestigt ist, eine zweimal rechtwinklich gebogene Glasröhre eingesetzt, deren Durchmesser dem der Schlauchtülle des Messinghahns entspricht und welche, wie dieser letztere, am Ende gewellt ist. Diese Röhre wird alsdann mit einem Cyangasapparat verbunden, der zweckmässig aus einer schwerschmelzbaren Röhre besteht, welche mit einer zur Aufnahme des Quecksilbers bestimmten Vorlage versehen ist und langsam in einem Verbrennungsofen erhitzt wird. Indem man die höher stehende leere Flasche allmählich senkt, füllt sich die quecksilberhaltende Literflasche, in dem Maasse, als das Metall ausfliesst, mit Cyangas.

Nach diesen Vorbereitungen stellt man die Condensationsröhre eine viertel Stunde lang in eine gute Kältemischung (Eis und Kochsalz, dem etwas Chlorcalcium zugesetzt ist), welche eine Temperatur von -25° liefert. Nunmehr wird der Cyanapparat entfernt und das Ende der Aufsatzröhre mit der Schlauchtülle der noch immer in der Kältemischung stehenden Condensationsröhre verbunden, welches leicht mittelst eines starken, überdies mit Bindfaden zu umwickelnden, Kautschukschlauches geschieht. Man hat jetzt nur noch die tiefer stehende Flasche zu heben und das Quecksilber in die cyangefüllte Flasche fliessen zu lassen. Sobald das Niveau des Quecksilbers im Halse der Flasche steht, wird der Hahn geschlossen und die Röhre aus dem Eis genommen.

Unter den angegebenen Bedingungen erhält man etwa 5 Cubikcentimeter flüssigen Cyans. Beim Oeffnen des Hahns strömt das Gas mit grosser Heftigkeit aus; aber die grosse pfirsichblüthfarbig umsäumte Flamme vermindert sich bald in Folge der starken Abkühlung der Flüssigkeit, die sich überdies durch den Eisanflug auf der äusseren Röhre zu erkennen giebt.

Das verdichtete Cyan hält sich wochenlang unverändert.

6. Alternirende Reduction und Oxydation.

Wer gewohnt ist, das Kupferoxyd für die Verbrennung in einem Kupfertiegel über der Gasflamme zu glühen, hat ohne Zweifel die reizenden Erscheinungen beobachtet, welche sich in raschem Wechsel auf der Oberfläche des Metalls vollziehen. In der ruhigen Flamme glühend, zeigt der untere Theil des Tiegels vollendeten Kupferglanz; wenn aber ein gelinder Luftzug die Flamme zur Seite drängt, durchläuft das metallglänzende Kupferblech rasch alle Farben des Regenbogens und schwärzt sich auf einige Augenblicke, um, alsbald wieder von der reducirenden Flamme umspült, den ursprünglichen Metallglanz von Neuem zu gewinnen.

Der Gedanke lag nahe, das hier der Beobachtung sich Bietende zu einem Vorlesungsversuche auszubilden. Nach mehrfachem Probiren hat sich folgende Form als zweckmässig erwiesen:

Auf einem Dreifuss liegt ein eiserner Ring, in dessen Oeffnung eine kleine, aussen gut polirte Kupferglocke eingefügt ist. Ein kräftiger Gasbrenner, dessen Flamme die innere Wölbung trifft, bringt das Metall rasch zum Glühen; nach einigen Augenblicken ist die Kupferglocke schwarz geworden. Nun lässt man einen starken Wasserstoffstrom mittelst einer Kautschukröhre in einen Glastrichter eintreten, der grade gross genug ist, um die Glocke zu bedecken. In dem Augenblick, in dem der Wasserstoff auf das glühende Metall auftrifft, wird die Oxydschicht entfernt und das Kupfer hat wieder seinen ursprünglichen Metallglanz angenommen. Hebt man jetzt den Wasserstoff ausströmenden Trichter, so bewirkt die eintretende Luft alsbald die Oxydation, deren Fortschreiten aus der Reihenfolge der Farben bemessen werden kann. Wenn die Kupferglocke einmal stark glüht, lassen sich diese Reductions- und Oxydationserscheinungen so oft wiederholen, als man will.

Ich hatte Anfangs Sorge, es möchten bei dem Aufsetzen und Abheben des Wasserstofftrichters gelinde Detonationen entstehen, ich habe aber nie auch nur die geringste Erschütterung wahrgenommen.

Der Wasserstoff, welchen man bei diesem Versuche anwendet, muss rein sein. Die Gegenwart von Schwefel- oder Arsenwasserstoff verändert die Oberfläche des Kupfers; die gebildeten Verbindungen werden durch Wasserstoff nicht zersetzt und das Kupfer erlangt seinen schönen Metallglanz erst wieder, wenn man es mit Sandpapier abreibt.

Ich kann mir am Schlusse dieser Mittheilung die Genugthuung nicht versagen, Hrn. Dr. Adolf Bannow, der mir in dem letzten Jahre in den Vorlesungen assistirt hat, für seine erfolgreiche Mitwirkung bei Ausbildung der beschriebenen Versuche meinen besten Dank auszudrücken.

188. R. Rieth: Ueber die Grösse des Gasmolecüls anorganischer Verbindungen.

(Eingegangen am 4. Juli.)

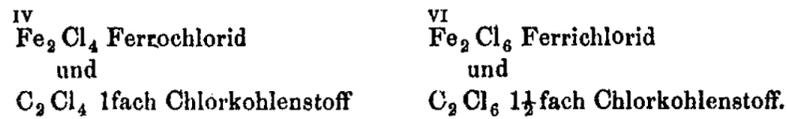
I.

Die Thatsache, dass gewisse Elemente mit verschiedener Aequivalenz auftreten können, hat zu mehrfacher Deutung Anlass gegeben.

Ueber die Molecularformel der höheren Oxyde, Chloride etc. stimmen wohl alle Ansichten überein, wenigstens derjenigen, welche das Avogadro'sche Gesetz anerkennen; dagegen werden die Formeln der niedrigeren Oxyde verschiedentlich angenommen.

Die Ansicht, dass die niedrigen Verbindungen mehrere Atome mit gegenseitiger partieller Bindung im Molecül enthalten, ist wohl die verbreitetste, jedoch ist auch ihre Constitution durch Annahme wechselnder Werthigkeit oder auch durch ungesättigte Verwandtschaften erklärt worden. Nach der ersten Ansicht, welche partielle Bindung für wahrscheinlich hält, müssen diejenigen Metalle, welche Sesquioxyde bilden, mindestens vierwerthig angenommen werden und enthalten dieselben dann gleiche Quantitäten Metall in beiden Oxyden, die anderen Metalle sind dann mindestens zweiwerthig und enthalten im niedrigeren Oxyde die doppelte Menge Metall wie im höheren.

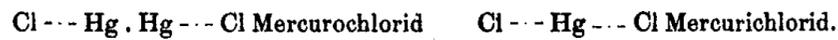
Somit gelangen wir also für die ersteren, beispielsweise Eisenchloride zu folgenden, den Kohlenstoffverbindungen völlig analogen Formeln:



Fast für alle übrigen Eisenverbindungen finden wir correspondirende Kohlenstoffverbindungen, z. B.



Für die zweite Kategorie von Metallverbindungen mit ungleichen Quantitäten Metall in beiden Oxyden gelangen wir zu folgenden Formeln:



Die Schreibweise für die niedrigeren Oxyde, für welche die Ansichten auseinander gehen, wäre für die Annahme wechselnder Valenz:



für die Annahme ungesättigter Verwandtschaften:



So ungezwungen die Annahme partieller Bindung in den Oxydul-Chlorür- etc. Verbindungen die Constitution der anorganischen Verbindungen zu erklären vermag, so geht ihr Werth dennoch nicht über den der Hypothese hinaus, weil sie nur allein auf Speculation basirt und ihr das Experiment noch nicht bestätigend zur Seite steht.

Glücklicher Weise sind wir im Stande, wenn auch nur für eine beschränkte Zahl von Körpern die Richtigkeit dieser Hypothese durch das Experiment zu prüfen.

Mit Zugrundelegung der Avogadro'schen Hypothese musste es durch Bestimmung der Dampfdichten möglich werden zu entscheiden,

ob in den Molecülen der verschiedenen Verbindungen desselben Metalls gleiche oder ungleiche Quantitäten Metall enthalten sei oder nicht.

Zur Entscheidung dieser Frage beabsichtige ich die Grösse des Gasmolecüls aller flüchtigen anorganischen Verbindungen und zunächst derjenigen, welche am entschiedensten beweisen, zu bestimmen, ohne gerade andere streng auszuschliessen, da mir eine jede Dampfbestimmung, wenn auch erst für spätere Speculationen Werth zu haben scheint.

Ich bediente mich zu diesen Bestimmungen eines in zweifacher Hinsicht modificirten Verfahrens. Die Bestimmungen führte ich in böhmischen Röhren aus, die ich in einem Hofmann'schen Ofen der erwünschten Temperatur aussetzte. Der Ofen wurde, um gleichzeitig 2 Röhren erhitzen zu können, folgender Massen armirt. Die 5 parallel laufenden Reihen Thonzellen wurden so geordnet, dass die beiden äusseren und die mittelste Reihe von hohen Zellen, die beiden übrigen, also je zwischen der mittelsten und äusseren hinlaufenden Reihe von kleinen Zellen gebildet wurden, die beiden durch dieses Arrangement entstandenen Rinnen dienten zur Aufnahme der beiden Versuchsröhren, die eine für die Substanz, die andere zur Temperaturbestimmung für Luft und wurde dabei vorausgesetzt, dass die Temperatur in beiden dieselbe sei, was man, wie ein directer Versuch bestätigte, mit Sicherheit annehmen kann.

Ich bestimmte ferner die Substanz nicht wie bisher üblich durch directes Wägen, sondern auf gewichtsanalytischem Wege.

Zunächst erprobte ich die Methode mit der Bestimmung zweier schon bekannter Körper, nämlich des Mercur- und Mercurichlorides und gelangte dabei zu folgenden Zahlen:

	gef.	ber.
Mercurichlorid	278.2 (283.6 Mitscherlich).	271
Mercurchlorid	238.2	235,5.
	{ 8.21 = 237 Deville u. Troost } { 8.35 = 241.6 Mitscherlich }	

Obige Zahlen, von denen die für Mercurichlorid gefundene der Wirklichkeit näher kommt als die von Mitscherlich gefundene und die für Monochlorid der Deville und Troost'schen sehr nahe kommt, beweisen, dass die Methode anwendbar ist und die für die folgenden Substanzen gefundenen Werthe als zuverlässig zu betrachten sind.

Im Stannochlorid wurde in zwei Versuchen gefunden:

	gef.	ber.
Zinn I	134.9	Mittel 129.6
- II	124.4	
		118.

Molybdänchlorid (nach Berzelius MoCl_2 , nach Debray Mo_2Cl_5 , $\text{Mo} = 46$) dargestellt durch Ueberleiten von Chlor über ein inniges Gemenge von gereinigtem Kienruss und Molybdänsäure, welches vorerst im Wasserstoffstrome stark geglüht war. Es bildete krystallinische

Krusten, im durchfallenden Lichte braun, im reflectirten grün, sein Gas ist tiefbraun:

Mo	gef.	ber.
	108	96.

Dasselbe gab mit Wasser eine reine blaue Lösung.

Molybdänchlorür. Braune Nadeln, dunkler als das vorige, bereitet durch Ueberleiten des vorigen über dasselbe in Wasserstoff geglühte Gemenge von Molybdänsäure und Kohle bei möglichst schwacher Glühhitze (bei raschem und starkem Erhitzen zerfällt dasselbe in Blomstrand's kupferfarbiges Mo_2Cl_3 , $\text{Mo} = 46$), es bildet ein braunes Gas, heller als das vorige, welches über einem gewissen Punkt erhitzt, rasch in Gelbgrün übergeht und beim Erkalten wieder durch Braun hindurchgeht, es gab mit Wasser eine rein braune Lösung und einen unlöslichen Rückstand. Der Molybdängehalt der Lösung entsprach in 2 Versuchen:

I	83.4 gef.	96 ber.
	120.2 der Lösung + Rückstand.	
II	79.4.	

Wird man die Bestimmung bei der Temperatur ausführen, bei der das Gas noch nicht den Farbenwechsel erlitten hat (welcher Wechsel Dissociation anzudeuten scheint), so wird man wahrscheinlich besser stimmende Zahlen erhalten.

Molybdänacichlorid wurde erhalten durch Ueberleiten von Chlorid über erhitzte Molybdänsäure. Schmutzig weisse Schuppen, vollkommen klar und farblos löslich in Ammoniak.

Mo	gef.	ber.
I	99.2	96
II	105.8.	

Das Molybdän wurde bestimmt durch Eindampfen des Röhreninhalts mit Aetzkali und etwas Salpeter, darauf folgendes Schmelzen im Silbertiegel, Lösen in Wasser, Sättigen mit Salpetersäure, Ueber-sättigen mit Ammoniak, Füllen mit Baryumchlorid, Glühen des rasch filtrirten und ausgewaschenen Baryummolybdats. Ein Gegenversuch mir reiner Molybdänsäure, bei welchem ich 99.87 pCt. der angewandten Säure in Form des Baryummolybdats wiederfand, erlaubt mir diese einfache Bestimmungsmethode zu empfehlen.

Wolframchlorid, erhalten durch Ueberleiten von Chlor über Wolframsulfid, braune Krystallkrusten:

gef.	ber.
$\text{Wo} = 187.0$	184.

Wolframacichlorid, erhalten durch Ueberleiten von Chlor über ein Gemenge von Wolframsäure mit wenig Kohle; schmutzig weisse Schuppen, zersetzt sich sehr leicht beim raschen Erhitzen in rück-

ständige Wolframsäure und ein Chlorid; bei der Dampfdichtbestimmung ist es daher nöthig, dem Acichloride etwas Chlorid beigemischt zu lassen.

gef.	ber.
Wo = 177.6	184.

Das Wolfram wurde bestimmt durch Lösen des Röhreninhaltes in Ammoniak, Abdampfen und Glühen des Rückstandes, wobei reine Wolframsäure zurückblieb.

Die grösste theoretische Wichtigkeit schien mir die Dichte eines Metallchlorürs aus der Eisengruppe zu haben, von diesen wird aber nur die des Cobaltchlorürs bestimmbar sein. Eisenchlorür zerfällt, Nickelchlorür ist zu schwer flüchtig, dagegen konnte ich Cobaltchlorür in einem sehr guten böhmischen Rohre im Kohlensäurestrome rückstandlos und unzersetzt sublimiren, jedoch war es nicht möglich, dasselbe ohne Anwendung eines Gasstromes zu verflüchtigen. Ich war daher gezwungen zu einem Deville'schen Porcellankolben zu greifen; hierbei zeigte sich jedoch eine andere Schwierigkeit, das Porcellan wurde bis zu einer gewissen Stufe vom Cobalt blau gefärbt, es äusserte sich also hier die Eigenschaft des Cobalts, die zur bekannten Löthrohrreaction auf Thonerde Anlass gegeben hat, in einem so störenden Grade, dass eine Dampfdichtbestimmung auf diesem Wege mir unmöglich schien, jedoch hoffe ich eine Bestimmung dennoch ausführen zu können mit Anwendung eines vorher im Inneren mit Glasmasse überzogenen Kolbens.

Die vorstehenden Bestimmungen zeigen unzweideutig fürs Erste, dass im Mercuri- und Mercurochloride gleiche Mengen Quecksilber enthalten sind. Die von Hrn. Erlenmeyer und Hrn. Odling vorgebrachten Einwendungen in Bezug auf die Dissociation des Dampfes mögen richtig sein, wenn ich auch die angeführten Gründe nicht für stichhaltig annehmen kann, denn Diffusion ist entschieden eine Kraft, die man wohl für fähig ansehen muss, schwache Verwandtschaften zu überwinden, noch mehr trifft dieser Einwand, nach Bunsen's Wahlverwandtschaft das Experiment mit dem Goldplättchen. Doch lassen wir diese Frage unentschieden, bis wir durch die Kenntniss anderer Verbindungen, bei welchen dieser Einwand nicht zulässig ist, Analogieschlüsse auf die ersteren ziehen können.

Bei den beiden Chloriden des Zinns lässt sich dieser Einwand nicht machen. Das Tetrachlorid ist so leicht flüchtig, dass man seine Dichte bestimmen kann weit unter der Verflüchtigungstemperatur des Bichlorides. Das Bichlorid wird sich nur zersetzen können in Tetrachlorid und Zinnelement. Das Zinn ist aber gar nicht flüchtig, bleibt daher beim Verflüchtigen kein elementares Zinn zurück, wie es bei meinen beiden Versuchen der Fall war, so ist damit dessen Dissociation vollkommen ausgeschlossen.

Auffallend bleibt es, dass bei den bestimmten Molybdän- und Wolframchloriden und -oxychloriden allemal im Dampfmoecül ein Atom Metall gefunden wurde und ist diese Thatsache unvereinbarlich mit den bis jetzt für diese Verbindungen aufgestellten Formeln, so lässt sich z. B. die von Hrn. Blomstrand angenommene Formel $\text{MoCl}_3 + 2\text{MoO}_3$ ($\text{Mo} = 48$) nicht mit $\frac{1}{3}$ multipliciren, was nöthig wäre, um zur gefundenen Molybdänmenge = 96 zu kommen. Ich werde später in diesen Verbindungen das Verhältniss des Chlors zum Metall genau zu ermitteln suchen. Aus denjenigen Verbindungen aber, aus welchen sich schon jetzt mit Sicherheit ein Schluss ziehen lässt, nämlich den Quecksilber- und besonders den Zinnverbindungen, geht mit Nothwendigkeit hervor, dass die verschiedene Werthigkeit dieser Elemente nicht durch die Theorie der partiellen Bindung gleichartiger Atome erklärt werden kann, sondern dass nur noch die Wahl bleibt zwischen der Theorie der wechselnden Valenz und der Theorie der ungesättigten Verwandtschaften, welche Wahl deshalb nicht schwer zu Gunsten der letzten Ansicht fällt, weil wir schon mehrere Analoge in CO, NO, Cd, Hg besitzen.

Dass die gefundene Constitution nur den Gasmolecülen zukömmt, ist selbstredend, da sie ja auch nur für solche gesucht wurde und dass die Molecüle in fester und flüssiger Form dennoch grösser sind, als die Gasmolecüle, ist um so mehr wahrscheinlich, als nur dann bei den zweiwerthigen Metallen die Existenz der Doppelsalze der Theorie nach möglich wird.

Bonn, Juni 1870.

189. H. Limpricht: Ueber Abkömmlinge der Muconsäure.

(Eingegangen am 4. Juli.)

In dem 11. Hefte dieser Berichte findet sich auf S. 619 eine kurze Mittheilung über die Adipinäpfelsäure und Adipinweinsäure, welche die HH. Gal und J. Gay-Lussac aus der Mono- und Bibromadipinsäure dargestellt haben. L. Marquardt beschäftigt sich im hiesigen Laboratorium schon seit einiger Zeit mit ganz ähnlichen Untersuchungen, und obgleich dieselben noch nicht abgeschlossen sind, halte ich die Veröffentlichung einiger Resultate doch jetzt für geboten.

Es wurden aus der Muconsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, deren Umwandlung in Adipinsäure durch Behandlung der wässrigen Lösung mit Natriumamalgam Marquardt schon früher*) bewerkstelligt hatte, verschiedene Bromverbindungen dargestellt, und in ihnen durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd oder Barytwasser das Brom durch HO er-

*) Diese Berichte 1869, S. 385.

setzt. Die Bromverbindungen, welche in zur Analyse geeigneter Form erhalten wurden, waren:

Brommuconsäure, $C_6H_7BrO_4$, H_2O , bei 183° schmelzende, glänzende Nadeln.

Tribromadipinsäure, $C_6H_7Br_3O_4$, bei $177^\circ - 180^\circ$ schmelzende Nadeln.

Tetrabromadipinsäure, $C_6H_6Br_4O_4$, bei 210° (unter Zersetzung) schmelzende Krystalle.

Die bromfreien Säuren sind alle leicht löslich und schwierig zur Krystallisation zu bringen; zur Analyse wurden deshalb ihre Bariumsalze genommen.

Oxymuconsäure, $C_6H_8O_5$. In Alkohol und Wasser leicht lösliche, zähflüssige Masse. Das aus der wässrigen Lösung mit Weingeist gefällte Bariumsalz ist $C_6H_8BaO_5, 2H_2O$ zusammengesetzt.

Adipinweinsäure, $C_6H_{10}O_6$. Das Bariumsalz besass die Zusammensetzung $C_6H_8BaO_6, 4H_2O$, wenn es aus wässriger Lösung mit Weingeist gefällt wurde, und verlor beim Trocknen über Schwefelsäure $2H_2O$.

Trioxyadipinsäure, $C_6H_{10}O_7$. Die freie Säure zeigt nach langem Stehen einzelne krystallinische Ausscheidungen. Das mit Weingeist gefällte Bariumsalz ist $2(C_6H_8BaO_7), H_2O$ zusammengesetzt.

Ein Blick auf die folgende Zusammenstellung

$C_6H_8O_4$	$C_6H_{10}O_4$	$C_6H_{10}O_5$
Muconsäure.	Adipinsäure.	Adipinäpfelsäure.
$C_6H_{10}O_6$	$C_6H_{10}O_7$	$C_6H_{10}O_8$
Adipinweinsäure.	Trioxyadipinsäure.	Schleimsäure.

zeigt, dass von der Muconsäure oder Adipinsäure mit 4O ausgehend, die Säuren bis zu der mit 7O dargestellt sind. Die Schleimsäure konnte nach derselben Methode aus der Tetrabromadipinsäure bis jetzt nicht gewonnen werden, vielleicht weil der Versuch in zu kleinem Maasstabe angestellt werden musste. Auch bei den anderen Versuchen zeigte sich derselbe Uebelstand und liess bald erkennen, dass die Wahl der Muconsäure als Ausgangsmaterial eine nicht sehr glückliche gewesen war, weil die Beschaffung grösserer Mengen derselben sehr zeitraubend und kostspielig ist.

Um die erzielten Resultate zu bestätigen, resp. zu berichtigen und zu vervollständigen, ist jetzt eine neue Versuchsreihe von der Adipinsäure ausgehend, unternommen, und ausserdem eine damit parallel laufende in der Brenzweinsäurereihe.

Ich halte es für überflüssig, hier auf die ziemlich nahe liegenden theoretischen Ansichten, welche bei diesen Arbeiten als Führer dienen, näher einzugehen; diese Notiz bezweckt nur, andere Chemiker damit bekannt zu machen, dass mit den genannten Verbindungen im

hiesigen Laboratorium schon längere Zeit gearbeitet ist und noch gearbeitet werden wird.

Greifswald, den 4. Juli.

190. V. Wartha. Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Mit Untersuchungen über die Vorgänge bei der Türkischrothfärberei beschäftigt, konnte ich bis jetzt Folgendes constatiren:

Das eigenthümliche Feuer, welches die Türkischroth gefärbten Krapp-Artikel auszeichnet, rührt von einer eigenthümlichen Fettsäure-Alizarinverbindung her, welche der Faser nicht stark anhaftet und derselben mit Ligroin und Aether entzogen werden kann. Verdunstet man diese Lösung, so erhält man ein prächtig feurig scharlachrothes Fett, das nur mit starker Kalilauge behandelt oder mit Kali geschmolzen zersetzt wird, und alsdann die charakteristische Alizarinreaction zeigt. Der extrahirte Stoff hat alles Feuer verloren, der Ton zieht mehr ins Kirschrothe und ähnelt ganz den bloß mit Zinnbeizen erzeugten Krappfarben. Mit dem Studium dieser Verbindung bin ich beschäftigt und behalte mir weitere Mittheilungen darüber vor.

Zu meiner letztthin angegebenen*) Methode der Darstellung von Pflanzenalizarin kann ich noch hinzufügen, dass die vorher mit Ligroin behandelten Stoffe mit Alkohol-Salzsäure ausgezogen und das Pflanzenalizarin aus dieser Lösung schon durch blosses Verdünnen mit viel Wasser in Form orangegelber Flocken und fast chemisch rein gefällt werden können; dadurch wird das Verfahren noch viel einfacher. Ebenso kann ich mittheilen, dass nach sorgfältiger Vergleichung das Pflanzenalizarin schon zwischen 130—140°, das synthetische aber erst zwischen 280—300° vollständig sublimirt.

Ofen, den 25. Juni 1870. Technisches Laboratorium.

191. M. Ballo: Ueber die Darstellung des Naphtylamins.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Die vorzüglichsten bis jetzt zu diesem Zwecke empfohlenen Methoden sind mehr oder weniger mit Umständen verbunden, welche sie zur Anwendung im Grossen nichts weniger als sehr geeignet machen. So überraschend sich auch unter diesen Methoden beispielsweise jene von Roussin**) auf dem Papiere ausnimmt, praktisch ausgeführt bietet sie das Naphtylamin in der unangenehmen Form eines Zinndoppelsalzes, aus welchem das Zinn zunächst mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelnatrium, dann die Base selbst mit Ammoniak ausgefällt werden muss.

*) Diese Ber. 1870. p. 545.

**) Wagner's Jahresberichte für 1861. S. 545.

Noch umständlicher, und in Bezug auf Anwendung im Grossen gar nicht in Betracht kommend, sind die Methoden von Zinin^{*)} und Piria^{**}). Am leichtesten wurde — vor Jahren schon — in Hrn. Prof. Bolley's Laboratorium, bei Gelegenheit einer vergleichenden Untersuchung der genannten Methoden, das Naphtylamin reichlich und rein nachdem Béchamp'schen Verfahren, welches bekanntlich auf der Reduktion des Nitronaphtalins mit Eisen und Essigsäure beruht, erhalten. Aber auch diese Methode hat ihre Nachteile, welche vorzüglich in dem hohen Siedepunkt der Base zu suchen sind; man beobachtet bei der Destillation beinahe stets eine Umsetzung des Naphtylamins in Ammoniak und Naphtalin, wenn mit, und stets die Bildung fremder Körper (z. B. Carey Lea's Jonnaphtin, Schützenbeiger's Phtalamin, mit welcher letzterem die von Clavel^{***}) erhaltene Base identisch zu sein scheint), wenn ohne Kalkzusatz erhitzt wurde.

Wie ich schon in meiner ersten Mittheilung (diese Berichte III. 288) erwähnte, kann man aber das Naphtylamin aus der mit Eisen und Essigsäure reducirten Masse sehr leicht mit Wasserdämpfen, ganz so wie dies gegenwärtig allgemein mit dem Anilin geschieht, überdestilliren. Zu diesem Zwecke übersättigt man die erkaltete Reduktionsmasse mit Kali- oder Natronlauge, unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses der Basen, da sonst die Masse zu stark schäumt, und leitet einen kräftigen Dampfstrom hindurch.

Das Destillat ist eine milchig trübe Flüssigkeit, ganz ähnlich jener, welche resultirt, wenn man aus der wässrigen Lösung eines Naphtylaminsalzes die Base mit Ammoniak ausscheidet, und es formt sich auch hier das suspendirte Naphtylamin nach kurzer Zeit, zu farblosen, verfilzten Krystallnadeln, die durch Leinwand abfiltrirt werden und sich an der Luft ziemlich gut halten.

Richtig ausgeführt eignet sich demnach diese Methode zur Darstellung des Naphtylamins im Grossen besser, wie die analoge Darstellungsweise des Anilins, weil aus dem milchigen Destillat das Naphtylamin sich in fester Form ausscheidet, daher leichter von der Flüssigkeit zu trennen ist, wie das flüssige Anilin. Die richtige Ausführung der Operation jedoch bietet einige Schwierigkeiten, die im Interesse des Verfahrens um so weniger verschwiegen werden dürfen, als dasselbe schon Eingang in die Praxis gefunden zu haben scheint, wie dies ein Brief der bekannten Firma F. Gerhartz in Cöln vermuthen lässt. So geschieht es oft, dass

- 1) die Base sich aus dem Destillat in Oeltropfen abscheidet, die erst nach längerer Zeit erstarren; vorzüglich aber

^{*)} Ann. Chem. Pharm. XLIV. 283.

^{**}) Ibid. LXXVIII. 62.

^{***}) Dingler's polyt. Journ. CXC. 428.

2) dass das Naphtylamin manchmal mit den Wasserdämpfen nur sehr schwierig und unvollständig überdestillirt.

Der erste Fall findet seine Erklärung einfach in der Leichtschmelzbarkeit des Naphtylamins (50° C.). Das Abscheiden der Base in fester Form wird daher um so schwieriger erfolgen, je mehr sich die Temperatur des Destillates 50° nähert, und um so leichter, je vollständiger die im Kühlrohr condensirte Flüssigkeit abgekühlt wurde. Im letzteren Falle ist die Erscheinung überraschend und das Produkt allen Anforderungen entsprechend, — im ersteren hingegen schwierig und unansehnlich, obwohl ebenfalls mit den Eigenschaften der reinen Base begabt.

Der zweite merkwürdige Fall bleibt — da ich mich in Vermuthungen nicht auszulassen gedenke — von mir aus unerklärt. Nur das sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, dass das Ueberdestilliren der Base mit Wasserdämpfen um so mehr erschwert wurde, je höher die Temperatur bei der Reduktion des Nitronaphtalins gestiegen ist, oder wenn die reducirte Masse vor dem Destilliren mit Wasserdämpfen, einer theilweisen Destillation über freiem Feuer unterworfen war. Allzuhohe Temperatur bei der Reduktion kann verhindert werden, indem man, statt von Aussen zu kühlen, mässig verdünnte Essigsäure verwendet.

Hieraus resultirt, dass dieses Verfahren vortheilhaft angewendet werden kann nur dann, wenn

- 1) die im Kühlrohr condensirten Dämpfe stark abgekühlt (im Winter am besten mit Eiswasser) in das Krystallisationsgefäss gelangen, und
- 2) bei der Reduktion jene Höhe der Temperatur, welche das Verdampfen eines Theiles der Reduktionsmasse zur Folge hätte, vermieden und die Destillation sogleich nach dem Sättigen der Masse mit einem Alkali vorgenommen wird.

Beide Bedingungen können ohne allen Zweifel bei dem regelmässigen Gange einer Fabrik erfüllt werden, und es ist mir bislang kein dritter Umstand vorgekommen, welcher das Misslingen der Operationen nach sich gezogen hätte. Die Methode eignet sich ferner um so besser zur Anwendung im Grossen, als das Reduktionsgefäss zugleich zum Destillationsgefäss, und, da das Naphtylamin auch nicht ganz unlöslich in Wasser ist, selbstverständlich das condensirte Wasser — ebenso wie dies in den Anilinfabriken geschieht — zur Speisung des Dampfkessels verwendet werden kann. Um ungefähr ein Maass zur Beurtheilung der Nothwendigkeit der letzteren Massregel zu erhalten, habe ich die Löslichkeit des Naphtylamins in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur approximativ bestimmt. Der Versuch ergab 0.167 Grm. Naphtylamin in 100 CC. Wasser von gew. Temperatur. Die Bestimmung der gelösten Base geschah derart, dass man

ein bestimmtes Volum der überdestillirten und vom Naphtylamin abfiltrirten Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigte und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure und Kalkhydrat verdampfen liess. Mit derartigen Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen — die ich auch auf das Anilin auszudehnen beabsichtige — bin ich gegenwärtig beschäftigt.

Pest, im Juni 1870.

192. M. Ballo: Ueber die aus Rosanilinsalzen und Bromnaphtalin oder Naphtylamin derivirenden Farbstoffe.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Im Begriffe meine Versuche bezüglich des bei dieser Reaction gebildeten blauen Farbstoffes wieder aufzunehmen (vergl. diese Berichte III. 289) machte ich die Erfahrung, dass es nicht gleichgültig sei, welches Rasanilinsalz man zu diesem Zwecke verwendet. Auf salzsaures Rosanilin, selbst wenn dies in fein gepulvertem Zustande angewendet wurde, wirkt Bromnaphtalin unter jenen Umständen, unter denen es mit essigsaurem Rosanilin das Violett mit grösster Leichtigkeit lieferte, nämlich in offenen Gefässen erhitzt, nicht ein. Es destillirt hierbei das Bromnaphtalin vollständig ab und das salzsaure Rosanilin bleibt unverändert zurück; unter Zusatz von etwas Alkohol abgedampft, bleibt zwar ein Rückstand, welcher in dünnen Lagen violet erscheint, in Alkohol löst er sich jedoch mit rother Farbe auf, in welcher Lösung Salzsäure die Reactionen des Violets nur verschwommen zeigte, so dass im günstigsten Falle nur Spuren desselben entstanden sein mögen. Aehnliche Resultate lieferte auch das Naphtylamin.

Mit Bromnaphtalin und etwas Alkohol (entsprechend der Darstellung des Hofmann'schen Violets) in zugeschmolzenen Röhren bis über 300° erhitzt, verwandelte sich die Farbe der Lösung, ohne dass ein Uebergang durch Violet oder Blau hätte beobachtet werden können, in Braun. Der Inhalt dieser Röhren erstarrte nach dem Abdestilliren des Alkohols zu braunen, harzähnlichen Massen, die sich in Alkohol mit gelbbrauner Farbe lösen. Aus dieser Lösung kann die neue Base auf Zusatz eines Alkalis und Verdünnen mit Wasser ausgeschieden werden.

Diesen Thatsachen gegenüber war es nothwendig, meine Zweifel in die früher angegebenen Reactionen dadurch zu bewältigen, dass ich das bei obigen Versuchen angewandte salzsaure Rosanilin in essigsaures umwandelte und auf das letztere Bromnaphtalin und Naphtylamin einwirken liess. Hierbei entstand ein Violet, welches in alkoholischer Lösung dieselben Reactionen mit Alkalien und Säuren gab,

wie das früher beschriebene. Das bei meinen früheren Versuchen angewandte und unterdessen aufgebrauchte Fuchsin war also ohne Zweifel essigsäures Rosanilin.

Eine Erklärung dieser Erscheinung suche ich in der geringeren Beständigkeit des essigsäuren Rosanilins, vielleicht auch, dass es leichter schmelzbar und deshalb Reagentien zugänglicher ist, als das salzsaure Salz.

Pest, im Juni 1870.

Correspondenzen.

193. Ch. Friedel, aus Paris am 29. Juni.

Akademie der Wissenschaften. Sitzung vom 13 Juni.

Die HH. Jamin und Amaury legen eine Arbeit vor über die specifische Wärme von Gemischen von Alkohol und Wasser. Die Messungen sind von ihnen dadurch erhalten, dass sie die verschiedenen Gemische vermittelst eines Stromes von bekannter Intensität, der einen Messingdraht durchlief, erwärmten. Auf die Details der Untersuchungen kann ich hier nicht eingehen; ich muss mich auf die Erwähnung beschränken, dass die Messungen der Darsteller ergeben haben, wie auch schon die HH. Bussy und Buiguet gefunden hatten, dass Gemische von Alkohol und Wasser eine specifische Wärme besitzen, die grösser ist als die mittlere specifische Wärme. Diese specifische Wärme ist, für gewisse Gemische, selbst höher als die des reinen Wassers. Sie haben gefunden, dass man die Resultate der Beobachtungen durch eine genügende Formel ausdrücken kann, wenn man annimmt, dass die specifische Wärme von jedem der Elemente des Gemisches proportional mit der Abnahme seiner Dichte wächst.

Hr. Caron kommt auf das Sprühen des Gusseisens zurück und schreibt dasselbe nicht einer Absorption der reducirenden Gase zu, sondern einer Reaction des entstandenen Eisenoxydes auf den Kohlenstoff des Gusseisens. Es findet auch statt, wenn man Eisen in dem Gebläse in einer so viel als möglich reducirenden Atmosphäre schmilzt. Im letzteren Falle glaubt der Verfasser, dass die Gasabsorption nicht durch das Eisen, sondern durch gebildetes Eisenoxyd entsteht, das auch jetzt die Ursache des Umhersprühens ist. — Er hat reines Eisen, vor dem Schlösing'schen Gebläse, in einer Wasserstoffatmosphäre geschmolzen und gefunden, dass das Metall ohne Blasen war und dichter als im Tiegel geschmolzenes oder geschmiedetes Eisen. Das Metall ist äusserst hämmerbar und lässt sich in der Kälte ausziehen. Eine Wasserstoffabsorption scheint hierbei nicht statt zu finden.

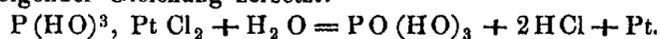
Hr. Schützenberger hat die Wirkung verschiedener Reagentien auf die Platinverbindungen, die er früher beschrieben hat, studirt. Ammoniak, wenn es auf eine Lösung von Chlorplatin-Carbonyl oder Dicarbonyl einwirkt, erzeugt einen hellgelben, flockigen Niederschlag, der aus $N_2 H_4 (Pt CO) H_2 Cl_2$ oder $N_2 H_4 (Pt C_2 O_2) H_2 Cl_2$ besteht. Diese Körper sind die Dichlorhydrate des Platincarbonyl- und Dicarbonyldiamins.

Beim Erwärmen schmelzen diese Körper und zersetzen sich, indem sie einen Platin-Rückstand zurücklassen unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniaksalz, Stickstoff, Wasserstoff und eines flüchtigen Liquidums, das der Verfasser für Formylchlorür hält.

Trocknes Aethylengas verbindet sich mit dem Chlorplatincarbonyl, wenn letzteres auf 95° erwärmt wird, und bildet eine gelbe Flüssigkeit, die durch Abkühlen erstarrt. Sobald aber sich die Temperatur nur ein wenig erhöht, entwickelt sie Salzsäure und bildet einen Körper von der Zusammensetzung $C_2 H_3 Cl Pt CO$.

Der Verfasser hat ferner zwei Verbindungen von Platinprotochlorür mit Phosphorprotochlorür erhalten, die erstere durch Einwirkung von $P Cl_3$ auf Platinschwamm, und die zweite durch Lösen des Produkts in $P Cl_3$ und krystallisiren. Die eine ist amorph, orangegelb und entspricht der Formel $P Cl_3, Pt Cl_2$, die andere krystallisirt in schönen Platten und hat die Formel $2 P Cl_3, Pt Cl_2$.

Diese beiden Körper zersetzen sich durch Wasser und bilden zwei Säuren, von denen die eine $P(OH)_3, Pt Cl_2$ löslich ist, eine gelbe Lösung giebt und sich durch Kochen bei Gegenwart von Wasser leicht nach folgender Gleichung zersetzt:



Die andere ist viel beständiger und ist wahrscheinlich nach der Formel $P_2(OH)_6, Pt Cl_2$ zusammengesetzt, und nach der Gleichung: $P_2 Cl_6 Pt Cl_2 + 6 H_2 O = P_2(OH)_6, Pt Cl_2 + 6 HCl$ gebildet.

Der Verfasser beabsichtigt auf diese interessanten Verbindungen zurückzukommen.

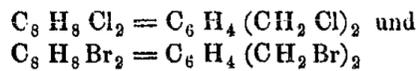
Hr. L. Henry hat eine Notiz eingereicht, die das Tribromhydrin betrifft, als Erwiderung auf die Bemerkungen, die Hr. Berthelot (siehe diese Berichte III. S. 418) an seine frühere Notiz (siehe diese Berichte III. S. 298) geknüpft hat. Gegenüber der Ansicht des Hrn. Berthelot hält er das Tribromhydrin des Glycerins und das Allyltribromür für identische Körper. (Siehe diese Berichte Jahrg. III. S. 601).

Hr. Gobley hat die Einwirkung des Ammoniaks auf Lecithin studirt. Als er diese beiden Körper einen Monat lang auf einander wirken liess, fand er in dem Gemisch Oelsäure, Margarinsäure, viel Margaramid, Glycerinphosphorsäure und endlich Cholin, von dem er schöne Krystalle der bekannten Chlorplatinverbindung erhalten konnte.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 17. Juni.

Hr. Personne theilt mit, dass es ihm gelungen ist, durch Einwirkung von Zink und Salzsäure, Chloral durch umgekehrte Substitution in Aldehyd umzusetzen, was über die Beziehungen zwischen Chloral und Aldehyd keinen Zweifel lässt. Der Aldehyd charakterisirte sich durch all seine Eigenschaften und gab vornehmlich mit Ammoniak die bekannte Verbindung. Das Chloral verbindet sich übrigens mit Natriumbisulfit.

Hr. Grimaux berichtet über das erste aromatische Glycol, das er soeben erhalten hat. Bei Einwirkung von Chlor oder Brom auf Methyltoluol in der Wärme bildet sich ein Chlorür oder ein Bromür.



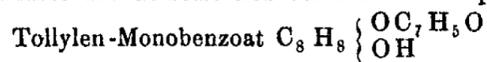
Das erstere, mit seinem dreissigfachen Gewicht Wassers auf 170° — 180° erwärmt, giebt Tollylen-Glycol und Salzsäure.

Das Chlorür destillirt mit den Wasserdämpfen über, indem es sich ein wenig zersetzt. In einem geschlossenen Gefässe mit essigsaurem Natrium erwärmt, giebt es Tollylen-Mono- und Diacetat; mit benzoesaurem Natron Monobenzoat. Kaliumbichromat setzt es in Terephtalsäure um.

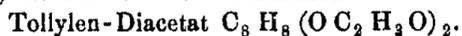
Das Bromür bildet Krystalle, die bei 145° — 147° schmelzen. Es ist in Aether wenig löslich, leicht löslich in Chloroform. Zugleich mit dem krystallisirten Bromür bilden sich ölige Bromverbindungen, welche die Augen heftig angreifen. Dasselbe Bromür bildet sich auch durch die Einwirkung einer concentrirten Lösung von Bromwasserstoffsäure auf Tollylen-Glycol.

Es verhält sich gegen Wasser wie das Chlorür.

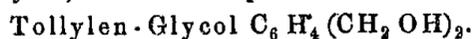
Das Tollylenjodür entsteht, wenn man einige Augenblicke Tollylen-Glycol mit einer Lösung von Jodwasserstoffsäure bei 127° kochen lässt. Es besteht aus feinen Nadeln, die mit Wasserdämpfen schwer überdestilliren. Es ist löslich in Aether, in siedendem Alkohol und in Chloroform. Es färbt sich gelb an der Luft, schmilzt bei 170° , indem es sich färbt und zersetzt sich bei höherer Temperatur.



Dasselbe ist in Alkohol wie in Aether löslich und krystallisirt in langen Nadeln, die bei 73° — 74° schmelzen.



Es krystallisirt aus Aether in festen glänzenden Platten, die bei 47° schmelzen. Sein Geschmack ist brennend und campherartig. Durch Chromsäure oxydirt, bildet es Terephtalsäure.



Es befindet sich in Wasser gelöst, wenn man zwei oder drei Stunden das Chlorür oder das Bromür in einem grossen Ueberschuss von

Wasser bei 170° bis 180° erhitzt. Aus dieser Lösung setzen sich nach dem Verdunsten weisse, feste, undurchsichtige Nadeln ab. Es schmilzt bei 112° bis 113°, ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Mit Salzsäure erwärmt, setzt es sich sogleich in Tollylenchlorür um. Es verhält sich ebenso gegen Brom- und Jodwasserstoffsäure. Durch Chromsäure oxydirt, bildet es Terephtalsäure; auch seine übrigen Eigenschaften lassen keinen Zweifel über seine Constitution. Aethyl-Glycol und Tollylen-Glycol sind bis jetzt die einzigen normalen Glycole.

Hr. Würtz hat in Folge der Arbeit der HH. Kraemer und A. Pinner seine früheren Untersuchungen, die sich auf die Einwirkung des Chlors auf Aldehyd erstrecken, wieder aufgenommen. Die Resultate, die er erhalten hat, bestätigen seine früheren Beobachtungen. Aus dem mit vierfach Chlorkohlenstoff verdünnten Aldehyd konnte er nach dem Einleiten von Chlor im Sonnenlichte und unter Abkühlung mit Eis eine gewisse Quantität von gebildetem Chloracetyl isoliren. Er hat die Natur dieses Chlorürs dadurch festgestellt, dass er es in Acetanilid umsetzte. Uebrigens bildet sich eine ansehnliche Menge der Verbindung $C_2H_4O \cdot C_2H_3ClO$, die von demselben Verfasser früher beschrieben worden ist und die Hr. Simpson direct erhalten hat. Diese Verbindung, lange in Berührung mit Wasser gelassen, setzt sich um in Aldehyd, Essigsäure und Salzsäure.

Die HH. Friedel und Crafts haben sich mit den Titanäthern beschäftigt. Wenn man Titanchlorür und vollständig trocknen Aether mischt, so wird die Mischung gelb und geseht zu Krystallen unter Erwärmung, die das Ganze schwärzen kann, wenn man nicht mit Vorsicht operirt. Es bildet sich eine wenig beständige Verbindung, welche sich bei Destillation und selbst bei Abdampfen im Vacuum schon theilweise zersetzt und $TiCl_4(C_4H_{10}O)_2$ zu sein scheint. Dieser Körper, zu verschiedenen Malen destillirt oder einige Stunden auf 150° mit zugleich stattfindender Chloräthylbildung und einem Ueberschuss von Aether erwärmt, giebt ein krystallisirbares Product, das zwischen 190° und 195° siedet und nichts anderes ist als $TiCl_3OC_2H_5$. Es schmilzt bei 77°. In dem Aether setzt sich ein anderer Körper als ein weisses Pulver ab, welches Aehnlichkeit mit der Titansäure zeigt, aber zum grössten Theil in Wasser löslich ist; seine filtrirte Lösung wird fest, wenn man sie zum Kochen bringt. Diese Substanz scheint ein Gemenge zu sein; ihre Zusammensetzung entspricht einer Mischung von TiO_2 und einem Körper $TiOCl \cdot OC_2H_5$; aber die Löslichkeit, die zuweilen vollständig ist, würde schliessen lassen, dass es nicht freie Titansäure enthält, sondern Chlorhydrine von Polytitanäthern.

Bei Einwirkung des Titanchlorürs auf absoluten Alkohol bildet sich bei der Destillation nur eine kleine Quantität eines krystallinischen Körpers, welcher sich durch wiederholte Destillation zersetzt; zu gleicher Zeit entsteht eine nicht unerhebliche Menge eines weissen oder

grauen Körpers, der in Wasser theilweise löslich ist und analog dem erscheint, der mit Aether sich bildet.

Akademie-Sitzung vom 20. Juni.

Hr. Schloesing hat beobachtet, dass destillirtes Wasser lange Zeit Thon suspendirt enthalten kann, dieser Körper sich aber fast augenblicklich niederschlagen lässt unter Klärung des Wassers durch Zusatz einer geringen Menge eines löslichen Calcium- oder Magnesiumsalzes. Kaliumsalze bewirken weniger kräftig den Niederschlag, noch weniger Natriumsalze. Der Niederschlag scheint mehr von der Dosis des Salzes abzuhängen als von der des Schlammes oder des Thons. Der coagulirtere Schlamm lässt sich leicht abfiltriren; während er in reinem Wasser suspendirt, das Filtrum verstopft. Nachdem man durch filtriren das fällende Salze entfernt hat, tritt er in reinem Wasser wieder in Suspension und kann von Neuem gefällt werden. Der Verfasser zieht aus diesen Thatsachen zahlreiche Schlüsse in Beziehung auf die mechanische Analyse der Ackerboden, welche nach ihm immer mit destillirtem Wasser zu machen ist, um zu einer genauen Trennung von Sand und Thon zu gelangen, in Beziehung auf den Absatz des durch fließendes Wasser mitgeführten Schlammes, auf die Klärung der trüben Wasser u. s. w.

Hr. Scheurer-Kestner hat die Zusammensetzung der rohen Soda studirt. Er hat gefunden, dass die Lösungen der rohen Soda im Wasser, mit Kohlensäure gesättigt, einen Niederschlag geben, der aus $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{12} + 6\text{H}_2\text{O}$ besteht. Wenn man mehrmals die Flüssigkeit krystallisiren lässt, kann man in der Mutterflüssigkeit selen-saures oder sulfocyan-saures Natrium finden.

Der Natriumverlust, der bei Anwendung des Leblanc'schen Verfahrens eintritt, wird zum Theil auf die Verflüchtigung von metallischem Natrium während der Operation geschoben. Nach den nicht veröffentlichten Untersuchungen des Hrn. Usiglio und nach denen des Verfassers findet keine Verflüchtigung von Natrium statt. Alles Natrium, das als Sulfat eingegangen ist, findet sich in der rohen Soda, so bald die Temperatur nicht zu hoch getrieben worden ist, sonst verflüchtigt sich ein wenig Chlornatrium. Die Verluste hängen vorzüglich von den Sodarückständen ab. Diese letzteren schliessen, nachdem sie durch den Verdrängungsprozess ausgelaugt sind, im Allgemeinen nur ein Hundertstel von löslichen Natriumsalzen ein, aber sie enthalten verschiedene Quantitäten von unlöslichen Salzen dieses Metalls. Es ergiebt sich hieraus ein Verlust im Durchschnitt von 5 pCt. des angewandten Natriums.

Man kennt die Natur dieser unlöslichen Verbindung noch nicht.

Hr. Rabuteau schlägt vor, Ammoniak zu bestimmen durch Vermischen der Ammoniaksalze enthaltenden Substanzen mit unter-

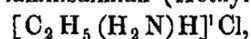
chlorigsauern Natrium, das mittelst Soda und einer Lösung von Bleichkalk erhalten wird. Man erwärmt und misst den Stickstoff, der sich entwickelt. Der Verfasser bedient sich dieses Verfahrens, um die Gegenwart von Ammoniak in den Flüssigkeiten des Organismus nachzuweisen.

Hr. Berthelot stellt den Betrachtungen über Analogie, auf welche sich z. B. Henry stützt, andere gleichartige Betrachtungen entgegen, die den Beweis liefern sollen, dass zwei isomere Tribromhydrine existiren können. Er bleibt bei der Behauptung der positiven Resultate, die er mit Hrn. de Luca beobachtet hat, und denen gegenüber ihm die negativen, auf die Hr. Henry sich beruft, nicht überzeugend scheinen.

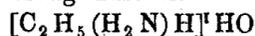
Hr. Fontaine kommt auf die Einwirkung von Kaliumalkoholat auf dreifach gebromtes Aethylen zurück, eine Untersuchung, über die schon einmal berichtet worden ist. Er fügt seinen früheren Beobachtungen folgende Thatsache hinzu: Gebromtes Acetylen, das an der Luft sich entzündet, wenn es rein ist, giebt, wenn es mit einem indifferenten Gas gemischt ist, in Berührung mit Luft Dämpfe von Bromessigsäure. Das Licht begünstigt diese Oxydation. Es tritt entschieden der Geruch von Ozon auf und das Gas bläut stark Jodstärkepapier.

194. R. Gerstl, aus London am 2. Juli 1870.

In der vorletzten Sitzung der Chemischen Gesellschaft hielt Dr. Odling einen Vortrag über die „Platinverbindungen des Ammoniaks;“ da derselbe aber damals nicht zu Ende gebracht wurde, so behielt ich den Bericht darüber bis jetzt zurück. Es ist dem Verfasser gelungen, die einfachste der Platinsalmiakverbindungen, und von derselben das Hydrat der entsprechenden Base darzustellen. Dies, sowie ein eingehenderes Studium dieser Gruppe von Verbindungen, veranlasste Dr. Odling, eine neue Klassifikation dieser Körper vorzuschlagen. Um das leitende Princip der neuen Eintheilung klar zu machen, holte der Verfasser in seinem Vortrage ziemlich weit aus. Wenn Ammoniak sich mit Salzsäure zu Salmiak verbindet, so zeigt diese Verbindung so entschiedene Analogien mit Chlorkalium, dass man nicht umhin kann, sie für $\text{NH}_4.\text{Cl}$ anzusehen, und nicht für $\text{NH}_3.\text{HCl}$. Auf diese Analogie gegründet ist Ammoniakgas in Wasser $\text{NH}_4.\text{HO}$. Aehnlich steht es mit den substituirten Ammoniaken, mit denen uns Hofmann so wohl bekannt gemacht hat. Aethylamin verbindet sich mit Salzsäure zu Aethylaminsalmiak (Aethylammoniumchlorid)



und dessen wässrige Lösung muss als



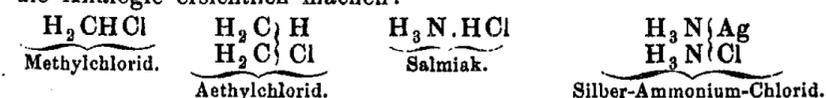
angesehen werden. Ebenso ist es mit den Ammoniaken, in denen 2 Atome Wasserstoff durch ein zweiwerthiges Radical ersetzt sind, wie im Aethyldiamin, und jenen, wo alle 3 Wasserstoffatome so substituiert sind. Die organische Chemie hat somit vollständig die

Idee entwickelt, das Ammoniak als Typus aufzustellen. Allein es scheinen Untersuchungen in der Mineralchemie den ersten Anstoss dazu gegeben zu haben. Sehr frühe schon hat Graham behauptet, dass gewisse Verbindungen von Metallchloriden mit Ammoniak metallisirte Salmiake wären. Doch war es Laurent, der zuerst die typische Bedeutung des Ammoniaks erfasste und dessen Fähigkeit, complicirte Radicale an die Stelle seiner Wasserstoffe aufzunehmen, darlegte. Er benutzte diese Theorie unter anderm zur Erklärung der Constitution der verschiedenen von Magnus, Gros, Reiset u. A. entdeckten Platinamine. Platin bildet mit Chlor das Platinchlorid, $PtCl_4$, und das Platinchlorür, $PtCl_2$. Löst man letzteres in Salzsäure und übersättigt man die Lösung mit Ammoniak, so erhält man, wie Magnus gezeigt hat, einen grünen, krystallinischen Niederschlag. Verschiedene Ansichten wurden über dessen Constitution aufgestellt, doch fand keine derselben genügend allgemeine Anerkennung, so dass die Verbindung ohne systematischen Namen verblieb und nur als Grünes Salz von Magnus bekannt ist. Durch Behandlung dieses Salzes mit Salpetersäure erhielt Gros eine Reihe von blassgelben oder farblosen Platinaminen. Später haben Reiset und Peyrone, unabhängig von einander, zwei andere Reihen von Verbindungen gewonnen durch Einwirkung von Ammoniak auf Magnus' Salz oder auf das Platinchlorür. Im Jahre 1846 hat Raewsky mittelst Salpetersäure aus dem Grünen Salze eine Reihe von Körpern erhalten, die ganz verschieden sind von denen, welche Gros durch dasselbe Reagens aus Magnus' Salz erhalten hat. Die Formeln, welche Raewsky seinen Salzen gab, waren so unvereinbar mit Laurent und Gerhardt's allgemeinen Ansichten über chemische Constitution, dass Gerhardt jene Salze sowohl als auch die andern zu seiner Zeit bekannt gewordenen Platinamine in genaue Untersuchung zog. Das Resultat derselben war die Entdeckung einer neuen Reihe von Platinammoniakverbindungen, und die Aufstellung eines Schemas, in welchem die verschiedenen Platinamine als mit einander und mit Ammoniak verwandt erklärt werden. Seit dem Erscheinen von Gerhardt's Abhandlung wurden aber wichtige Beiträge zur Kenntniss der Platinamine von verschiedenen Chemikern geliefert, insbesondere von Buckton, Hadow und Thomsen*), so dass seine Systematisirung heutzutage nicht mehr haltbar ist. Im Grunde genommen war dieselbe niemals eine richtige. Gerhardt repräsentirte z. B. seine eigene Platinaminbase durch die sehr unwahrscheinliche Formel $Pt''HN$, und deren Verbindung mit Salzsäure durch die noch weit unwahrscheinlichere Formel $Pt''HN.2HCl$, worin ein einwerthiges Ammoniak mit zwei Einheiten von Salzsäure verbunden erscheint. — Nach dieser

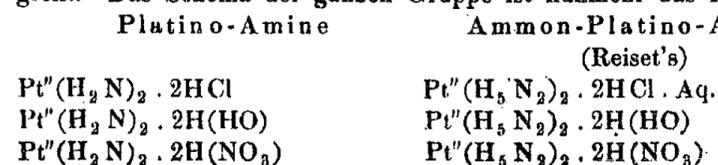
*) vgl. auch Gordon, diese Ber. III, 174 ff.

Einleitung schritt Dr. Odling zur Darlegung seiner Ansichten. Dieselben stützen sich auf zwei Fundamental-Propositionen: 1) Alle Platinamine werden in erster Reihe aus dem Platinchlorür erzeugt, und sowie das Platin dieses letzteren Körpers die Eigenschaft besitzt, zwei weitere Atome Chlor aufzunehmen, um die Platinverbindung Cl_2PtCl_2 oder $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4$ zu bilden, ebenso besitzt das Platin der verschiedenen vom Platinchlorür gewonnenen Ammoniakverbindungen die Fähigkeit, zwei additionelle Chloratome oder deren Aequivalent eines andern negativen Radicals aufzunehmen, und so den Platinchlorür-Verbindungen analoge Platinchlorid-Verbindungen zu liefern. Dies führt zur Theilung der Platinamine in die zwei Klassen der Platino- und der Platini-Amine; die Körper der ersten Klasse unterscheiden sich in der Constitution von denen der zweiten, wie Platino-Chlorid (Platinchlorür) von Platini-Chlorid (Platinchlorid) sich unterscheidet.

2) Das einwerthige Radical Amidogen, H_2N , ist fähig, in das einwerthige Radical Ammon-Amidogen, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{H}_3\text{N}$ oder H_5N_2 überzugehen, gerade wie das monadische Radical Methyl, H_3C , im Stande ist, das einwerthige Radical Methylen-Methyl oder Aethyl, $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{H}_2\text{C}$ oder H_5C_2 zu werden. Salmiak ist wohl analog mit dem Methylchlorid, doch findet der Unterschied statt, dass während das Ammoniak des Salmiaks sowohl als des Ammon-Amidogens leicht abscheidbar ist, das Methylen weder vom Methylchlorid noch vom Methylenmethyl getrennt werden kann. Es ergiebt sich aus dieser Betrachtung die Scheidung der Platinamine in zwei Klassen, in die Amin- und die Ammon-Amin-Platin-Verbindungen; die letzteren unterschieden von den ersteren durch den Hinzutritt eines zweiwerthigen Ammoniaks, gleich wie die Aethyl- von den Methylverbindungen durch das Mehr des zweiwerthigen Methylen differiren. Folgende Beispiele mögen die Analogie ersichtlich machen:

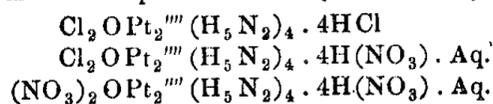


Die Platinbasen sind somit eintheilbar in Platino- und Platini-Verbindungen, und jede dieser Klassen wieder in die zwei Unterabtheilungen der Amin- und der Ammon-Amin-Verbindungen. An diese vier Klassen schliesst sich dann eine fünfte von Di-Platin-Verbindungen an, welche das Nitrat-Chlorid von Raewsky und das später entdeckte Nitrat von Gerhardt und Chlorid von Hadow in sich begreift. Das Schema der ganzen Gruppe ist nunmehr das folgende:



Platini-Amine (von Gerhardt)		Ammon-Platini-Amine (von Gros)	
Cl ₂	Pt ^{'''} (H ₂ N) ₂ · 2HCl	Cl ₂	Pt ^{'''} (H ₅ N ₂) ₂ · 2HCl
Cl ₂	Pt ^{'''} (H ₂ N) ₂ · 2H(HO)?	Cl ₂	Pt ^{'''} (H ₅ N ₂) ₂ · 2H(NO ₃)
(HO) ₂	Pt ^{'''} (H ₂ N) ₂ · 2H(HO)	(HO) ₂	Pt ^{'''} (H ₅ N ₂) ₂ · 2H(NO ₃)
O	Pt ^{'''} (H ₂ N) ₂ · 2H(NO ₃) + 3 Aq.?	(NO ₂) ₂	Pt ^{'''} (H ₅ N ₂) ₂ · 2H(NO ₃)
	(NO ₃) ₂ Pt ^{'''} (H ₂ N) ₂ · 2H(NO ₃)		(NO ₂) ₂ Pt ^{'''} (H ₅ N ₂) ₂ · 2HCl

Ammon-Diplatinamine (von Raewsky etc.)



Ueber die Bereitung der einzelnen Salze giebt Dr. Odling die folgenden Andeutungen:

Platino-Amine. Die Salzsäure-Verbindung wird erhalten durch directe Einwirkung von Platino-Chlorid, PtCl₂, auf Ammoniak, gerade so wie Aethylendiammoniumchlorid gewonnen wird durch Einwirkung von Aethylenchlorid auf Ammoniak. In beiden Reactionen sind die Verbindungen von verschiedenen anderen Produkten begleitet. Der Parallelismus, in Constitution sowohl als in Eigenschaften, der zwei Salze und der denselben entsprechenden Hydrate ist eine vollständige:



Platindiammoniumchlorid (salzsaures Platino-Amin) ist in reinem Zustande von matter, gelblich-weisser Farbe, nahezu unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslicher in heissem. Es scheidet sich aus concentrirten heissen Lösungen bei langsamem Abkühlen in krystallinischen Nadeln aus, welche anfänglich flockenartig erscheinen. Man erhält diese Base aus dem Hydrochloride durch Ueberführung des letztern in das schwefelsaure Salz und Zersetzung dieses mittelst Barytwassers. Sie ist sehr löslich in Wasser und leicht krystallisirbar. Die Lösung ist entschieden alkalisch, befreit Ammoniak aus dessen Salzen, neutralisirt Säuren, absorhirt Kohlensäure aus der Luft und zersetzt Metallsalze, — in welchem Falle übrigens die Niederschläge grösstentheils Doppelverbindungen sind. Die Base und andere lösliche Platinoamine besitzen die charakteristische Eigenschaft, mit Salzsäure Niederschläge von Hydrochlorid, welches beinahe immer gelb und krystallinisch ist, zu erzeugen. Alle Platino-Amin-Verbindungen, das Hydrochlorid mit einbegriffen, vermögen Chlor zu absorbiren und so in die entsprechende Platini-Amin-Verbindung überzugehen; ferner sind alle Platino-Amine, einschliesslich der Salzsäureverbindung, löslich in mässig erwärmtem Aetzammoniak und liefern so die entsprechenden Ammon-Platino-Amine.

Ammon-Platino-Amine. Die Salzsäure-Verbindung dieser Reihe ist ungemein leicht löslich in Wasser, bildet ein sehr schönes Salz von länglichen Nadeln, und wird erhalten durch Lösen von Platino-Chlorid oder dem Salz von Magnus, oder dem oben erwähnten salzsauren Platino-Ammin-Chlorid in wässrigem Ammoniak bei gelinder Wärme. Die Base der Verbindung wird, wie im vorigen Falle, aus der entsprechenden schwefelsauren Verbindung erhalten. Diese Base, oder vielmehr deren Hydrat ist kräftig alkalisch, im Stande aus Lösungen verschiedener Metallsalze die entsprechenden metallischen Hydrate niederzuschlagen. Die Ammon-Platino-Amin-Salze besitzen, wie die Platino-Amine, die Eigenschaft, eine Mischung von Salzsäure und übermangansaurem Kali zu entfärben, Chlor und Brom direct zu absorbiren, und auch Stickstoffhyperoxyd*) (Untersalpetersäure) direct aufzunehmen, und so Ammon-Platini-Verbindungen zu erzeugen. Ammon-Platino-Amin unterscheidet sich ferner vom Platino-Amin durch die grössere Löslichkeit seines Hydrochlorides und durch die Reaction dieses Salzes mit Platinochlorid-Lösung das Magnus'sche Salz niederzuschlagen.

Platini-Verbindungen. Das am meisten charakteristische der Platini-Aminsalze ist das Chlorid $\text{Cl}_2 \text{Pt}^{\text{III}} (\text{H}_2 \text{N})_2 \cdot 2 \text{HCl}$. Seine Darstellung gelingt am besten durch Zusatz von übermangansaurem Kali in sehr geringem Ueberschusse zu einer mit etwas Salzsäure angesäuerten heissen Lösung von salzsaurem Platino-Amin. Es ist ein prachtvolles, hellgelbes Salz, wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr löslich in kochendem, und leicht krystallisirend beim Abkühlen in isolirten Octaëdern oder quadratischen Tafeln. Mit Ueberschuss von Ammoniak behandelt, liefert es das unlösliche Chlorid des Ammon-Platini-Amins. Sein Chlor ist, wie das des Ammon-Platini-Chlorides in zwei verschiedenen Zuständen darin enthalten. Das Hydrat des Platini-Amins wird aus dem hydrirten Nitrat mittelst Ammoniak dargestellt; es ist ein beinahe unlösliches, hellgelbes, krystallinisches Präcipitat. — Das best bekannte Salz aus der Reihe der Ammon-Platini-Amine ist das Chlor-Nitrat $\text{Cl}_2 \text{Pt}^{\text{III}} (\text{N}_2 \text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{HNO}_3$, erhalten durch Behandlung des Salzes von Magnus, oder mit grösserem Vortheil des salzsauren Ammon-Platino-Amins mit Salpetersäure. Es ist ziemlich löslich in Wasser und krystallisirt aus demselben in glänzenden, weissen, flachen Prismen. Sein Chlor wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht sogleich angezeigt, und in keinem Falle kann die ganze Menge desselben durch dieses Reagens niedergeschlagen werden. — Das am allgemeinsten bekannte Salz der Ammon-Di-platini-Amine ist das Chloroxy-Nitrat $\text{Cl}_2 \text{OPt}_2^{\text{III}} (\text{H}_5 \text{N}_2)_4 \cdot 4 \text{HNO}_3 \cdot \text{Aq}$.

*) Diese Reaction der Ammon-Platino-Amine mit $\text{N}_2 \text{O}_4$ wurde zuerst von Hadow beobachtet, erhielt aber von ihm eine von Dr. Odling's Ansichten abweichende Auslegung.

Man erhält es durch Kochen des Chloro-Chlorides des Ammon-Platini-
Amins mit Salpetersäure oder salpetersaurem Silberoxyd. Seine
Lösung giebt mit Platino-Chlorid einen moosartigen, äusserst charak-
teristischen Niederschlag, welche Reaction zuerst von Hadow aufge-
funden wurde.

Nächste Sitzung: 11. Juli.



Berichtigungen.

In No. 11 Seite 626, Zeile 29 v. o. lies: „constantes“ statt konstantes.
Seite 628, Zeile 9 v. o. „ J. Bell“ „ J. Bill.
Zeile 26 v. o. „ do. „ do.
Zeile 7 v. u. „ „minder“ „ wieder.
Seite 629, Zeile 18 v. o. „ Herman“ „ Hermann.
Zeile 7 v. u. füge nach den Worten „mittelst einer“ hinzu:
einmal gekerbten.