Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1871 . Jan.-Mai.

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 Geselshaft

Tome 1

1871

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

A. VIALETTE

CPm 9

BERICHTE

DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

4
1871
I

VIERTER JAHRGANG

1871

Januar bis Mai

(Nachdruck 1957)

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

VIERTER JAHRGANG

1871

Januar bis Mai

(Nachdruck 1957)

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

Offsetdruck von Julius Beltz, Weinheim/Bergstr.
Verlagsnummer 5636

Sitzung vom 9. Januar 1871.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Nach Genehmigung der Protocolle der Sitzung vom 12. Decbr. und der Generalversammlung vom 14. Decbr. vorigen Jahres ertheilt der Präsident dem Schatzmeister Namens der Gesellschaft *décharge* für das Jahr 1870 und spricht demselben verbindlichen Dank für seine Mühen aus, nachdem Hr. Knop im Auftrage der mit Revision der Bücher betrauten Commission unter Hinweis auf die umfangreichen Arbeiten, welche ihnen vorgelegen, dazu aufgefordert.

Es werden dann gewählt:

1) als einheimisches Mitglied

Hr. R. Biedermann, Dr. phil., Berlin.

2) als *auswärtige Mitglieder*

die Herren:

Annaheim, Dirigent d. chem. Versuchs-Station Rüti bei Bern,
P. Jannasch, Dr. phil., Göttingen,
Samuel P. Sadtler aus Baltimore, Göttingen,
C. Weigelt, Dr. phil., Carlsruhe,
F. Wibel, Dr. phil., Hamburg,
K. Wibel, Professor, Hamburg.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Die alten Sediment-Formationen und ihre Metamorphose in den französischen Pyrenäen von Prof. C. W. C. Fuchs.

Der Präsident macht noch darauf aufmerksam, dass vor der nächsten Sitzung eine ausserordentliche General-Versammlung (7½ Uhr am 23. Januar) stattfindet.

Mittheilungen.

1. Alex. Müller: Ueber Verbrennungsöfen für organische Analyse.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 22. November; nachträglich eingegangen.)

Die Ansprüche, welche ein guter Verbrennungsofen erfüllen muss, sind:

a) ein Hitzgrad bis zu angehender Erweichung schwer schmelzbaren Kaliglases.

b) gleichmässige Erhitzung des Verbrennungsrohres in der ganzen Länge,

c) gleichmässige Erhitzung an der Unter- und Oberseite des Rohres,

d) zeitliche und räumliche Herrschaft über den Hitzgrad,

e) ununterbrochene Beobachtbarkeit der Verbrennung.

Alle diese Ansprüche werden von dem Liebig'schen Kohlenofen in ausgezeichneter Weise erfüllt. Gleichwohl suchte man ihn erst durch Spiritusöfen zu ersetzen und jetzt ist er, ausser für Lehrzwecke, fast ganz und gar durch Gasöfen verdrängt worden, wo es nur Gas giebt. Das Leuchtgas hat vor der Holzkohle den unbestrittenen Vorzug der Sauberkeit und Bequemlichkeit. Was die Lästigkeit der Producte unvollkommener Verbrennung anlangt, so steht die Kohle mit ihrem Kohlenoxydgas (und Cyan!) nicht eben sehr dem Leuchtgas nach. In allen wesentlichen Beziehungen muss man aber wohl dem einfachen Liebig'schen Kohlenofen den Vorzug vor den gebräuchlichen Gasöfen einräumen.

Die Construktion der letzteren gründet sich in der bei weitem grössten Mehrzahl gegenwärtig auf die Anwendung der Bunsen'schen Brenner. Dieselben geben unleugbar eine sehr starke Hitze, so zwar, dass man sich mehr vor dem Zuviel als dem Zuwenig in Acht nehmen muss. Aber die Erhitzung ist ungleichmässig, eben so wohl in horizontaler als vertikaler Richtung und erfolgt sprungweise vorwärts oder rückwärts. In der Längsrichtung wird das Glasrohr perlschnurartig erhitzt, gewöhnlich an der Oberseite noch zu schwach, wenn an der Unterseite schon zu stark.

Man hat mit Glück versucht, die Flammen der zahlreichen Bunsen'schen Brenner dadurch in eine continuirliche zu verwandeln, dass man die obere Brenneröffnung seitlich einengte, in der Längsrichtung des Ofens aber bis Decimeter Länge schlitzförmig erweiterte und diese Brenner eng aneinander rückte, doch ist damit noch nicht dem sprungweisen Erhitzen vorgebeugt.

Die Anwendung von verschiedenartigen Schornsteinen vermag nie den Temperaturunterschied an der Unter- und Oberseite des Rohrs genügend auszugleichen.

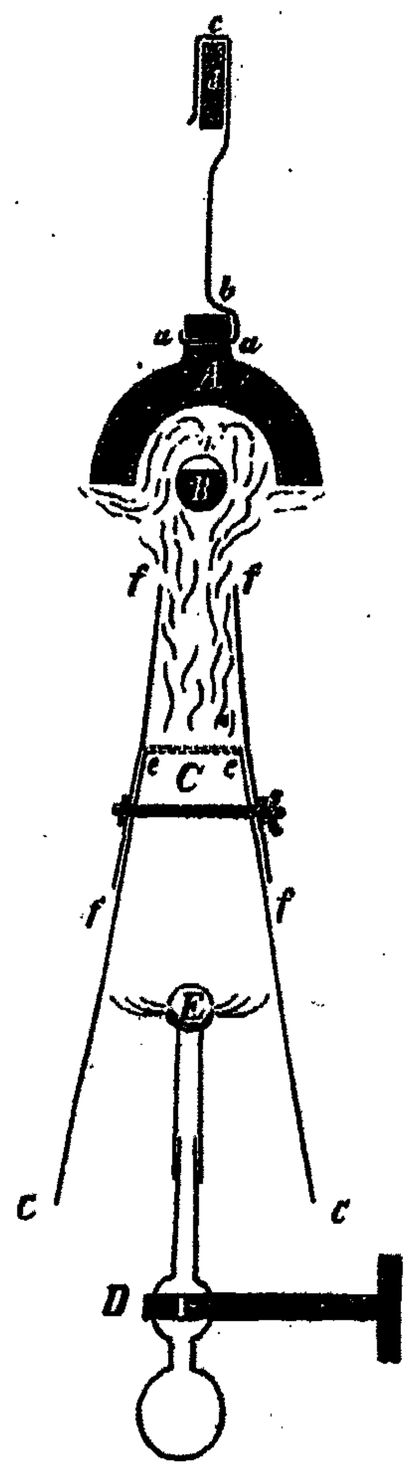
Die rinnen- oder mantelförmige Einhüllung des Rohrs verbreitet je nach dem Material die Hitze entweder zu weit in der Längsrichtung oder macht die Erhitzung zu träge, abgesehen von der die Beobachtung störenden Verdeckung.

Die Erhitzung des Glasrohrs durch Vermittlung von Chamottehütchen, welche durch Gas rothglühend gemacht wie glühende Kohlenstückchen wirken, ist unter Umständen eine sehr vortheilhafte, nur ist sie eine sehr träge und kostet nebenbei viel Gas.

Nach meiner Ansicht darf man auf die unmittelbare Heizung

durch die Gasflamme nicht verzichten und nach meinen Erfahrungen halte ich es auch für möglich, dabei alle Eingangs erwähnten Ansprüche befriedigend zu erfüllen.

Am mangelhaftesten zeigen sich die gebräuchlichen Verbrennungsöfen mit offener Flamme bezüglich des dritten Punktes, nämlich der gleichmässigen Erhitzung des Rohrs von unten und oben. Ich habe die letztere mit Erfolg auf dem, der bisherigen Praxis entgegengesetzten Weg angestrebt. Statt durch Schornsteine den Luftzug zu verstärken, staue ich die Flamme oberhalb des Rohres durch eine nach unten offene Rinne, welche aus einzelnen Chamottebügeln zusammengesetzt ist.



Meine Chamottebügel *A* der beistehenden, in drittel natürlicher Grösse gezeichneten Figur, sind halbkreisförmig von 10 Mm. Wandstärke, 20 Mm. innerem Halbmesser und 30 Mm. Breite.

An der Rückenseite sind sie mit einer Oese *aa* und einem durchgezogenen Eisendraht *b* versehen, welcher am andern Ende *c* hakenförmig umgebogen ist und zur Aufhängung der einzelnen Chamottebügel an derselben Eisenschiene *d* dient, an welcher auch die Träger des Verbrennungsrohres *B* befestigt sind. Letzteres wird durch die Bügel von obenher etwa bis zur halben Dicke überwölbt. Nach Anzündung der Gasflammen erfüllt sich nicht nur der Zwischenraum zwischen Rohr und Chamottegewölbe mit brennendem Gas, sondern es kommen auch die Bügel in lebhaftes Glühen und unterstützen die Erhitzung des Rohrs von oben durch Wärmestrahlung. Je nachdem die Zwischenräume der Bügel grösser oder kleiner sind, wird die Beschaffenheit der Flamme beeinflusst. Es sind darum schmale Bügel (bis herab zu 15 Mm.) den breiten vorzuziehen. Vielleicht ist es zweckmässig, die Bügel mit einzelnen engen radialen

Durchbohrungen zu versehen, durch welche ein Theil der Verbrennungsgase entweichen kann.

Es scheint mir auch eines Versuchs werth, den vom Experimentator abgewendeten Schenkel des Chamottebügels so lang zu machen, dass er bis unterhalb der Flamme reicht; bei angemessener Stellung wird man die Flamme so leiten können, dass sie an der Innenseite des Bügels aufsteigt, das etwas excentrische Verbrennungsrohr von unten und oben umspült und an der Unterkante des kürzeren Schenkels hervorschlägt, wie die Flamme eines Reverberirofens. Ich vermuthe, dass derartige Bügel an einem Bunsen'schen Verbrennungsofen sich gut bewähren.

Der erst beschriebenen gleichschenkligen Chamottebügel bediene ich mich mit Erfolg an einer Modification des Baumhauer'schen Ofens. Die Grundlage desselben ist, wie bekannt, der Netzbrenner. Der prismatische Blechkasten *CCC*, in welchem die Mischung des Gases mit Luft stattfindet, ist durch Querwände in 10 Abtheilungen von 80 Millim. Länge getheilt mit je einem Gashahn *D*, der das Gas durch ein aufgesetztes T-förmiges, in der Mittellinie des horizontalen Theils vielfach durchbohrten Mundstückes *E* nach allen Richtungen ausströmen lässt.

Ein Durchschlagen der Flamme in den Mischraum findet nicht statt, wenn das zur Ueberspannung benutzte Messinggewebe *ee* nicht zu weitmaschig oder zu dünndrähtig ist; bei letzterer Beschaffenheit ist eine Doppellage nöthig.

Das durch das Drahtnetz strömende brennbare Gasgemenge giebt nun zwar eine in der ganzen Länge des Ofens zusammenhängende Flamme; weil diese aber fast ohne allen Druck brennt, flackert sie leicht und giebt nur wenig Hitze, setzt auch leicht Russ ab. Die Uebelstände werden vermieden durch eine das Drahtnetz allseitig umfassende Blechzarge von 40—50 Mm. Höhe, welche wie ein Schornstein wirkt. Damit sie sich nicht zufolge verschiedener Erwärmung und Ausdehnung an der Unter- und Oberkante wirft, ist die Zarge aus einzelnen Blechschirmen *ffff* (2 für je eine Abtheilung des Mischraumes) zusammengesetzt, welche bis auf etwa 2 Mm. Abstand sich nähern und durch lose übergefalzte Blechstreifen mit einander verbunden wie eine continuirliche Blechwand die Flamme seitlich begrenzen.

Je nach der gewünschten Temperatur wird das Verbrennungsrohr in grösserer oder geringerer Entfernung, 20—30 Mm. oberhalb der Blechzarge aufgehängt.

Die Regelung der Flamme in der Längsrichtung des Verbrennungsrohres erfolgt durch eine Anzahl von Schirmen, mit welchen die eben beschriebene Blechzarge soweit lose bedeckt wird, als die Flamme abgesperrt werden soll. Es dienen dazu rechtwinklig geschnittene

Blechstreifen oder Chamotteplättchen. Wenn es auf sehr scharfe Begränzung der Heizstellen ankömmt, benutzt man Schirme, deren eines Ende halbkreisförmig ausgeschnitten und bis zur Mittellinie des Verbrennungsrohres rechtwinklig aufgebogen ist.

Für die Brauchbarkeit eines Verbrennungsofens von vorstehender Construktion dürfte genügend der Umstand sprechen, dass in ihm die mannigfachsten organischen Stoffe mit Natronkalk schnell und vollständig verbrannt werden können, und im Allgemeinen darf man wohl behaupten, dass die Verbrennung durch Wasserdampf, worauf ja die Will-Varrentrapp'sche Stickstoffbestimmung hauptsächlich beruht, eine schwierigere ist, als die durch Sauerstoff bei der Liebig-schen Kohlenstoffbestimmung.

Verbrennungsöfen der oben beschriebenen Construktion werden von HH. Schober & Söhne hier angefertigt.

---

2. E. Ador und Victor Meyer: Ueber die Sulfanilsäure

(Vorgetragen von Hrn. V. Meyer).

Die häufig beobachtete, gleichzeitige Bildung von zwei isomeren Verbindungen bei Einwirkung substituirender Einflüsse auf das Benzol und seine Derivate hat die Unzulänglichkeit theoretischer Spekulationen zur Bestimmung der Stellungen in der aromatischen Reihe kennen gelehrt. Obwohl in einer Anzahl von Fällen, wie beim Dinitro- und Dibrombenzol, der Benzoldisulfosäure etc. die von Kekulé vorausgesetzte Abstossung gleichartiger Gruppen sich bestätigt hat, so stehen doch z. B. in der Dichlorbenzoesäure die Chloratome benachbart, ferner entsteht bei der Darstellung des Dibrombenzols neben der krystallisirten (1, 4) Verbindung noch ein flüssiges Isomeres u. s. w., so dass man in der That bis jetzt zur Bestimmung der Plätze noch einzig auf das Experiment angewiesen ist.

Da nun die Abstossung gleichartiger Gruppen zu einer allgemeinen Gesetzmässigkeit nicht geführt hat, so schien es des Versuches werth, nach einer solchen auf dem umgekehrten Wege zu suchen, indem man sich fragte, ob nicht beim Eintritte sehr verschiedenartiger Gruppen in das Benzol eine möglichst nahe, also benachbarte Stellung der Seitenkette eintreten würde. Wirklich hat der Eine von uns vor Kurzem nachgewiesen*), dass bei der Substitution aromatischer Amine durch Cl, Br, J und NO_2 die neu eintretenden Gruppen an die der Amidgruppe benachbarte Stelle treten; die positive NH_3 Gruppe übt demnach, wie vorausgesetzt, einen anziehenden Einfluss auf die durch Substitution einführbaren, negativen Atomcom-

*) V. Meyer, Ann. Ch. Pharm. 156, S. 286.

plexe. Diese Regelmässigkeit bestätigte sich an den durch Substitution des Anilins und Toluidins erzeugten Mono-, Chlor-, Brom-, Jod- und Nitro-Derivaten, welche wirklich der 1, 2 Reihe angehören. Nach diesen Thatsachen schien es von grossem Interesse, auch das Verhalten der Sulfogruppe, SO_3H, dem Amid gegenüber kennen zu lernen und wir unternahmen daher die Untersuchung der durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Anilin entstehenden Anilinsulfosäure (Sulfanilsäure) $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ SO_3H \end{matrix} \right.$ in der Absicht, die Stellung der Seitenketten in dieser Verbindung aufzuklären.

Bald nachdem wir diese Arbeit begonnen, erschien H. L. Buff's Abhandlung über Toluidinsulfosäuren*), in welcher ausführlich nachgewiesen wurde, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf krystallisirtes (1, 4) Toluidin 2 isomere Toluidinsulfosäuren entstehn. Die 1, 4 Stellung des Toluidins lässt über die Constitution dieser Säuren keinen Zweifel und zwingt zu der Annahme, dass die Sulfo- und die Amid-Gruppe in der einen derselben benachbarte, in der andern dagegen durch 1 H Atom getrennte Plätze im Benzol einnehmen, und es zeigt demnach die Sulfogruppe dem Amid gegenüber jedenfalls ein weniger entschiedenes Näherungsbestreben als unter gleichen Umständen das Chlor, Brom, Jod und die Nitrogruppe. Um so mehr Interesse beanspruchte hiernach die Constitution der Sulfanilsäure, welche in der That, wie wenig andere Substanzen, von vorn herein zur Annahme benachbarter Seitenketten auffordert: Zunächst besitzt die von Schmitt**) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dieselbe erhaltene Diazoverbindung $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} N = N \\ SO_3 \end{matrix} \right.$ eine gewissermassen anhydridartige Structur, indem 2 Kohlenstoffatome des Benzolkernes durch einen zusammenhängenden Atomkomplex verbunden sind; ein Umstand, der auch Kekulé veranlasste, die Frage aufzuwerfen, ob nicht die Sulfanilsäure die Seitenketten in benachbarter Stellung enthalten möchte***). Noch wahrscheinlicher wurde diese Auffassung durch das von uns beobachtete Verhalten der Sulfanilsäure bei der Oxydation. Erwärmt man dieselbe nämlich mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, so tritt augenblicklich der erstickende Geruch des Chinons auf; (wir werden auf diese Beobachtung am Schlusse zurückkommen). Nach all dem hielten wir Anfangs die 1,2 Constitution der Sulfanilsäure für unzweifelhaft; um so mehr waren wir erstaunt, im Verlauf unserer Untersuchung diese Annahme als vollkommen irrig zu erkennen.

---

*) Diese Berichte III. S. 796.

**) Ann. Ch. u. Pharm. 120, S. 188.

***) Kekulé, org. Ch. III. S. 211.

Die zu den Versuchen verwandte Sulfanilsäure wurde durch tropfenweises Eingiessen von 1 Theil Anilin in 2 Theile rauchende Schwefelsäure und darauf folgendes Erhitzen dargestellt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt; durch langsames Erkaltenlassen heiss gesättigter Lösungen kann die Säure leicht in schönen, stark glänzenden Krystallen erhalten werden. Um die Stellung der Seitenkette in der Sulfanilsäure aufzuklären, hatten wir Anfangs die von Schmitt durch Einwirkung von siedendem Wasser auf das Diazoderivat derselben erhaltene Phenolsulfosäure zu untersuchen begonnen; da indessen hartnäckig anhaftende, gefärbte Verunreinigungen die Untersuchung dieser Säure erschwerten, wandten wir uns bald zu einem andern Wege. Die Diazoverbindung wurde mit Bromwasserstoffsäure zersetzt und auf diese Weise eine Modification der Brombenzolsulfosäure gewonnen, deren Untersuchung keine Schwierigkeiten bot. Die so gewonnene Brombenzolsulfosäure liefert, wie der Eine von uns schon angegeben hat*), beim Destilliren ihres Kaliumsalzes mit Cyankalium und Zersetzen des Productes mit Kali Terephtalsäure. Die Terephtalsäure besitzt bekanntlich die Stellung 1, 4 und hiernach käme die gleiche Stellung der Sulfanilsäure zu. Doch konnten wir uns auf diesen einen Versuch hin, mit Berücksichtigung der oben erwähnten Thatsachen, zu dieser Annahme nicht entschliessen. Vielmehr hielten wir es für wahrscheinlicher, dass die Sulfanilsäure sowie die aus ihr erhaltene Brombenzolsulfosäure die Stellung 1, 2 habe, dass indessen die letztere bei der für die Destillation mit KCy erforderlichen hohen Temperatur eine Umlagerung erlitten habe, was um so leichter angenommen werden konnte, als unsere Brombenzolsulfosäure nicht krystallisiren wollte, während die bekannte (1, 4) Säure Couper's zwar ebenfalls äusserst zerfliesslich ist, aber doch beim Stehn über Schwefelsäure gut krystallisirt. Wir begnügten uns daher nicht mit der Bildung von Terephtalsäure, sondern führten die Sulfanilsäure auch in das entsprechende Bihydroxylbenzol über.

Das Kalisalz der aus Sulfanilsäure erhaltenen Brombenzolsulfosäure ward mit dem doppelten Gewicht Aetzkali geschmolzen, die in Wasser gelöste Schmelze angesäuert, durch Kochen von schwefliger Säure befreit und endlich mit Aether geschüttelt, welcher nach dem Abdestilliren einen braunen Syrup hinterliess. Dieser wurde in Wasser gelöst, filtrirt, eingedampft und über Aetzkalk stehn gelassen, wobei er alsbald krystallisirte. Derselbe bestand aus Resorcin, welches, durch Destillation gereinigt, in der Vorlage und theilweise schon im Halse der Retorte zu prachtvollen, grossen Blättern erstarrte. Das so erhaltene Resorcin war nach dem Abpressen völlig rein und enthielt,

*) Ann. Ch. Pharm. 156, S. 292.

wie durch die charakteristischen Reactionen nachgewiesen wurde, keine Spur eines seiner Isomeren beigemengt. Es schmolz bei 105°C (104° nach Oppenheim und Vogt) löste sich mit Leichtigkeit in Wasser, Aether und Alkohol und gab bei der Verbrennung die Zahlen des Bihydroxylbenzols. Die wässrige Lösung gab mit Eisenchlorid die bekannte schwärzlich violette Färbung; salpetersaures Silber liess die Lösung in der Kälte unverändert, beim Kochen aber, oder auf Zusatz von Ammoniak wurde es sogleich zu Metall reduzirt. Bleizucker gab keine Fällung (Brenzkatechin wird gefällt), beim Kochen mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure entstand kein Chinon (Hydrochinon).

Auch die Phenolsulfosäure, welche durch Kochen der mehrfach erwähnten Diazoverbindung mit Wasser entsteht, lieferte beim Schmelzen mit Kali nur Resorcin, welches wir durch die Reaction mit Eisenchlorid und salpetersaurem Silber nachwiesen.

Da das Resorcin, wie die Terephtalsäure, die Stellung 1, 4 besitzt, so kann nach diesen übereinstimmenden Resultaten an der Constitution der Sulfanilsäure nicht mehr gezweifelt werden: Dieselbe enthält die Sulfo- und Amidgruppe an den Plätzen 1 und 4 und die von dem Einen von uns für Cl, Br, J und NO_2 nachgewiesene Regelmässigkeit findet daher nur auf diese, nicht aber auf die Sulfogruppe Anwendung. Die aus der Sulfanilsäure erhaltene Brombenzolsulfosäure ist demnach ebenfalls 1, 4, also identisch mit der Couper'schen Säure; dass sie nicht krystallisirte, rührt jedenfalls von kleinen Verunreinigungen her, da dieselbe braun gefärbt war und einen schwachen Phenolgeruch hartnäckig zurückhielt. — Die schon von Schmitt durch Kochen der Diazoverbindung mit Wasser erhaltene Phenolsulfosäure erweist sich als identisch mit Kekulé's Phenolparasulfosäure (1, 4).

Theoretisch nicht ohne Interesse scheint uns die Existenz des Diazoderivates $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} N = N \\ SO_3 \end{matrix} \right.$ zu sein, in welchem, trotz der 1,4 Stellung, die Seitenketten unter einander in Verbindung stehn. Diese Thatsache zeigt, dass — um ein etwas derbes Bild zu gebrauchen — bei hinreichender Länge der Seitenketten zur Bildung anhydridartiger Derivate die benachbarte Stellung nicht erforderlich ist. Die Verbindung schliesst sich hierin dem Carbostyryl

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} CH = CH = CO \\ N \\ H \end{matrix} \right.$$

an, welches bekanntlich ebenfalls der 1,4 Reihe angehört. —

Zum Schluss noch ein Wort über das Verhalten der Sulfanilsäure bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Wie erwähnt, tritt hierbei intensiver Chinongeruch auf; die Flüssig-

keit färbt sich dunkelviolett und ein grosser Theil der Substanz wird unter reichlicher Gasentwickelung verbrannt. Dabei geht mit den Wasserdämpfen eine gelbe Substanz über, die im Geruch und sonstigen Eigenschaften dem Chinon auf das täuschendste gleicht, deren Schmelzpunkt jedoch nicht bei 115°, sondern bei 66° (auch nach dem Sublimiren) gefunden wurde. Wir hielten es daher Anfangs für wahrscheinlich, dass die Substanz ein Toluchinon

$$C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ O \\ O \end{matrix} \right.$$

sei, das seine Entstehung einer Verunreinigung des angewandten Anilins mit Toluidin und folglich der Sulfanilsäure mit Toluidinsulfosäure verdanke. Um diese Vermuthung zu prüfen, haben wir Toluidinsulfosäure (und zwar das Gemisch beider Isomeren), welche durch Behandlung von krystallisirtem Toluidin mit rauchender Schwefelsäure nach der von Sell gegebenen Vorschrift erhalten wurde, der Oxydation unter denselben Verhältnissen unterworfen. Hierbei wurde indessen ein Chinon nicht oder höchstens in zweifelhaften Spuren erhalten, so dass die Substanz jedenfalls nicht Toluchinon sein konnte. Um weitere Anhaltspunkte über dieselbe zu erhalten, stellten wir aus ihr durch Behandlung mit schwefliger Säure die entsprechende Hydroverbindung dar, welche aus Wasser in geruchlosen, weissen krystallinischen Krusten erhalten wurde. Diese entwickelte beim Erwärmen mit Oxydationsmitteln (chroms. Kali und Schwefelsäure, Eisenchlorid, Silbernitrat) sehr intensiven Chinongeruch und mit den Wasserdämpfen ging nun das gewöhnliche bekannte Chinon über, dessen Schmelzpunkt, wohl wegen geringer Verunreinigung, bei 111° anstatt 115° gefunden wurde.

Eine bestimmte Erklärung für diese eigenthümlichen Beobachtungen vermögen wir nicht zu geben; doch besitzen dieselben ein Analogon in den Beobachtungen des Hrn. A. W. Hofmann über die Oxydation der isomeren Phenylendiamine.

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \right.$$

Während das Eine derselben, das βPhenylendiamin, der 1,2 Reihe angehört und bei der Oxydation reichliche Menge von Chinon entwickelt, besitzt das Andre, das aus Binitrobenzol entstehende αPhenylendiamin, wie die Sulfanilsäure die Stellung 1,4. Dennoch aber konnte Hr. Hofmann auch bei der Oxydation dieser Verbindung Chinon, freilich in sehr geringer Menge, nachweisen. — Endlich wäre es denkbar, dass in der Sulfanilsäure eine isomere Verbindung in geringer Menge vorhanden ist, welche, auf andere Weise nicht nachweisbar, sich durch die Chinonbildung bei der Oxydation verrathen könnten: doch spricht hiergegen die Thatsache, dass wir aus den

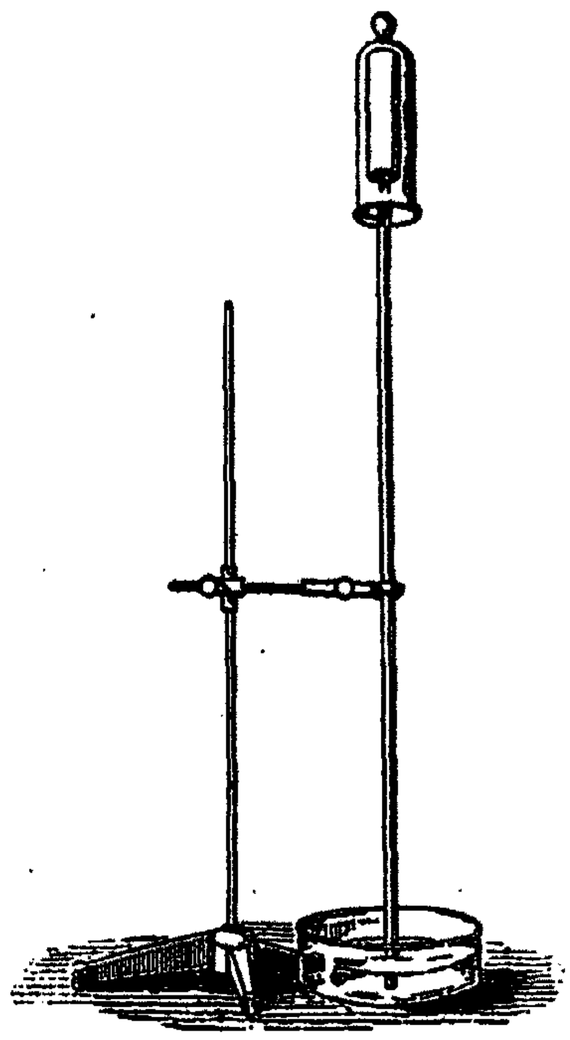
verschiedensten Proben der Sulfanilsäure, sowohl aus den letzten Mutterlaugen wie aus der sehr oft unkrystallisirten Säure, bei der Oxydation stets denselben intensiven Chinongeruch beobachteten.

---

3. F. Wöhler: Ein Vorlesungsversuch zur Illustration der Diffusionserscheinungen.

(Aus einem Briefe an A. W. Hofmann.)

Der ursprüngliche Graham'sche Diffusionsapparat bestand in einer einfachen Glasröhre, dessen obere Mündung mittelst eines Gypspfropfs verschlossen war. Später hat man für die Demonstration in Vorlesungen an dem oberen Theile der Diffusionsröhre eine Röhre von dem dreifachen oder vierfachen Durchmesser angeschmolzen, damit die vergrösserte Oberfläche der porösen Wand die Erscheinung beschleunige. Noch viel auffallender gestaltet sich der Diffusionsversuch, wenn man eine poröse Thonzelle, wie sie zu galvanischen Säulen dient, auf die obere Mündung der Diffusions-Röhre aufkittet. Füllt man diesen Apparat mit Wasserstoff und taucht die untere Mündung schnell in ein Wassergefäss, so steigt die Flüssigkeit fast augenblicklich beinah bis zur Thonzelle, selbst wenn die Röhre über ein Meter lang ist.



Der so disponirte Apparat ist besonders geeignet, wenn man den Wasserstoff von aussen in die mit Luft gefüllte Röhre diffundiren lassen will, statt, wie dies gewöhnlich geschieht, die Diffusion des Wasserstoffs aus der Röhre in die Luft zu beobachten.

Zu dem Ende steht die luftgefüllte Diffusionsröhre in einer mit indigogefärbtem Wasser gefüllten Wanne, und über die Thonzelle ist eine Glasglocke gestülpt, wie aus der nebenanstehenden Zeichnung,

welche Hr. Dr. Bannow mit bekannter Geschicklichkeit hat ausführen wollen, ersichtlich ist. Wird nunmehr die Luft in der Glocke durch einen Wasserstoffstrom verdrängt, so beobachtet man alsbald eine lebhafte Gasentwicklung aus der in der Wasserwanne stehenden Mündung der Diffusionsröhre, indem der Wasserstoff in die Röhre diffundirt. Nach einigen Augenblicken ist ein Gleichgewichtszustand [illegible] die Gasentwicklung hat aufgehört. In diesem Augenblick wird [illegible] Wasserstoffglocke entfernt und sogleich erhebt sich eine blaue Flüssigkeitssäule in [illegible] Röhre, indem nunmehr das in der Röhre befindliche Gemenge von Wasserstoff und Luft in reine Luft diffundirt.

(Der Versuch wurde von Hrn. Bannow in der Sitzung ausgeführt.)

---

4. F. Kessler: Ueber die Bestimmung des Phosphors in Roheisen, Stahl und Stabeisen.

(Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Rammelsberg.)

Die bisher aufgestellten Methoden der Trennung des Phosphors vom Eisen auf nassem Wege gehen entweder davon aus, in einer alkalischen Flüssigkeit eine unlösliche Verbindung eines der beiden Körper zu bilden, oder in saurer Lösung zuerst den Phosphor, z. B. durch Molybdänsäure, zu fixiren. Ich habe dagegen mit Erfolg versucht, in saurer Flüssigkeit zuerst das Eisen und die begleitenden Metalle — durch Ferrocyankalium — zu fällen und so den Phosphor weiterer Bestimmung zugänglich zu machen.

In Kürze ist die Methode folgende: 5,6 Grm. Substanz werden mit verdünnter Salpetersäure behandelt, zur Trockne verdampft, geglüht, in Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff reducirt, mit einer Lösung von 42 Grm. Ferrocyankalium versetzt, das Gemenge auf 518 C. C. — anstatt 500, wegen des 18 C. C. betragenden Volums des Niederschlages — verdünnt. 250 C. C. des Filtrats mit Magnesiumsulfat und Ammoniak geben rohes Magnesiumammoniumphosphat, welches mittelst Lösens in Salpetersäure, Filtriren und Fällen durch Ammoniak zu reinigen, durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat zu verwandeln ist. 1 Decigramm des letzteren entspricht 1 Procent Phosphor im Eisen.

Zur Begründung der Richtigkeit dieser Methode stellte ich Mischungen her von reinem Eisenchlorid und Natriumphosphat in solchen Verhältnissen, wie sie bezüglich des Phosphorgehaltes resultiren würden, wenn man die obigen Mengen Roheisen u. s. w. mit bestimmten Phosphorgehalten variirend von 1,000 Procent bis 0,020 Procent in Salzsäure gelöst hatte. Diese Mischungen prüfte ich sowohl nach der Methode in Vorschlag als nach der Molybdänsäuremethode

auf den Phosphorgehalt. Parallel damit bestimmte ich in entsprechenden Mengen von Natriumphosphatlösung ohne Eisenzusatz den Phosphor einmal *via* Molybdänsäure, dann direct als Magnesiumpyrophosphat.

Es wurden Decigramme Magnesiumpyrophosphat oder Procente Phosphor

berechnet aus den Mischungen.	gefunden aus den eisenhaltigen Lösungen nach neuer Methode.	eisenhaltigen Lösungen nach Molybdänsäuremethode.	eisenfreien Lösungen nach *via* Molybdän.	eisenfreien Lösungen direct.
1,000	0,990	1,005	1,010	0,995
	1,000	1,005	0,995	1,005
0,150	0,150	—	—	—
0,100	0,105	0,110	0,110	0,105
	0,100	0,110	0,100	0,105
0,050	0,055	—	—	—
0,020	0,025	0,021	—	—
0,000	—	0,000	—	—

Auch analysirte ich drei Eisensorten: A) schwach melirtes Roheisen, B) weisses Roheisen mit 12,5 Procent Mangangehalt, C) Stahl, und fand Procente Phosphor

in	A.	B.	C.
nach neuer Methode	1,025	0,185	0,035
mit Molybdänsäure	1,020	0,185	0,030

Iserlohn, im November 1870.

---

5. C. Schultz-Sellack: Ueber die Basicität von Uranoxyd, Molybdänsäure, Borsäure und salpetriger Säure.

(Vorgetr. vom Verfasser.)

Das Uranoxyd ist bekanntlich unter den Oxyden der mehrwerthigen Metalle das einzige, welches in Verbindung mit Säuren als einbasisch erscheint; es verhält sich zu den Oxyden der übrigen dreiwerthigen Metalle wie unter den Säuren die salpetrige Säure zur phosphorigen. Nur beim Antimonoxyd glaubte Péligot, wie beim

Uranoxyd, eine geringere Basicität gefunden zu haben, da er ein normales Salz des sechsbasischen Antimonoxydes nicht erhalten konnte. Ebenso gelang Heintz nicht die Darstellung des normalen Sulphats des sechsbasischen Wismuthoxydes.

Ich habe gefunden, dass sich die normalen Sulfate des sechsbasischen Antimonoxydes und Wismuthoxydes mit Leichtigkeit wasserfrei krystallisirt darstellen lassen.

Dagegen entspricht dem Uranoxyd in Säureverbindungen vollkommen die Molybdänsäure, die Borsäure und bekanntlich die salpetrige Säure. Die analogen Verbindungen, welche ich dargestellt habe, sind:

$$(UO)_2 SO_4,\ HUO SO_4,\ (UO)_2 SO_4 + SO_3$$
$$(MoO)_2 SO_4 \quad — \quad —$$
$$— \quad HNO SO_4,\ (NO)_2 SO_4 + SO_3$$
$$— \quad — \quad 2(HBO) SO_4 + SO^3$$

Schwefelsaures Antimon.

$Sb_2 (SO_4)_3$.

	berechnet	gefunden:
Sb^1	45,45 %	43,60
$(SO_4)_3$	54,55 „	56,04

0,610 Gr. gaben 0,830 $BaSO_4$ und 0,374 $Sb_2 S_3$.

Die Verbindung wird beim Abdampfen der Lösung von Antimonoxyd in mässig concentrirter Schwefelsäure in langen seidenglänzenden Nadeln ausgeschieden. An trockner Luft bleibt das Salz unverändert, von Wasser wird es zersetzt; beim Glühen entweicht Schwefelsäureanhydrid.

Schwefelsaures Wismuth.

$Bi_2 (SO_4)_3$.

	berechnet:	gefunden:
Bi_2	59,09	58,48
$(SO_4)_3$	40,91	41,14

1,592 Gr. gaben 1,590 $BaSO_4$ und 1,159 BiOCl.

Die Verbindung wird wie das Antimonsalz in feinen Nadeln erhalten, welche sich nahe bis zum Glühen ohne Zersetzung erhitzen lassen.

Uransalze.

Normales schwefelsaures Uran, $(UO)_2 SO_4$.

Das Salz wird wasserfrei in bernsteingelben nicht fluorescirenden Krystallen aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure beim Abdampfen ausgeschieden. Durch schwache Glühhitze wird das Salz nicht zersetzt. Es löst sich reichlich aber träge in Wasser, und zieht auch aus der Luft allmählich Wasser an.

Saures schwefelsaures Uran, $HUOSO_4$.

	berechnet:	gefunden:
UO	58,37 %	57,25 %
SO_4	41,20 „	42,11 „
H	0,43 „	

0,368 Gr. gaben 0, 378 $BaSO_4$ und 0,219 U_3O_4.

Man erhält das Salz aus einer heissen Lösung des Sulfats in nicht völlig concentrirter Schwefelsäure beim Erkalten krystallinisch; in grösseren schön grüngelb fluorescirenden Krystallen kann man es erhalten, wenn man die Lösung in einer offenen Schale bei 200° langsam abdunsten lässt. Es zieht an der Luft schnell Wasser an und zerfliesst. Das Salz entspricht in seiner Zusammensetzung den sogenannten Bleikammerkrystallen.

Wasserfreies saures schwefelsaures Uran, $(UO)_2SO_4 + SO_3$.

	berechnet:	gefunden:
$(UO)_2$	60,71 %	60,23 %
S_2O_7	39,29 „	39,54 „

0,837 Gr. gaben 0,876 $BaSO_4$ und 0,524 U_3O_4.

Das Salz wird dargestellt, indem man eine Lösung des Sulfates in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure mit flüssigem Schwefelsäureanhydrid mischt; es scheidet sich aus der Lösung nach einiger Zeit in kleinen gelben Krystallen ab. Wenn man die Mischung erwärmt, so findet die Ausscheidung sogleich statt, aber der Absatz enthält dann zugleich das gewöhnliche saure Salz. Die Verbindung zieht begierig Wasser an: mit Wasser übergossen zischt sie. Die Verbindung kann in ihrer Zusammensetzung den sogenannten wasserfreien Bleikammerkrystallen analog angenommen werden.

Schwefelsaure Molybdänsäure.

$(MoO)_2SO_4$.

	berechnet:	gefunden:
$(MoO)_2$	56,36 %	55,45 %
SO_4	43,64 „	43,87 „

0,460 Gr. gaben 0,490 $BaSO_4$ und 0,321 MoS.

Die Verbindung wird beim Abdampfen der Lösung von Molybdänsäure in mässig concentrirter Schwefelsäure in farblosen glänzenden Krystallen ausgeschieden. Die Krystalle zerfliessen an der Luft und färben sich (durch Staub) blau; beim Erhitzen werden sie leicht zersetzt unter Entweichen von Schwefelsäureanhydrid. Die Lösung der Verbindung in Wasser trocknet im Vacuum zu einer hornartigen Masse ein. Die von Anderson*) beschriebene Verbindung $Mo_2(SO_4)_3 + 2H_2O$ konnte ich nicht erhalten.

*) Berzelius Jahresbericht 22, 161.

Schwefelsaure Boresäure.

$2(HBoO\,SO_4) + SO_3$.

	berechnet:	gefunden:
2 BO	16,46	
H_2	0,61	0,59
$3\,SO_3$	73,17	74,08

0,684 Gr. gaben 1,476 $BaSO_4$ und 0,430 Gr. gaben 0,023 H_2O.

Die Lösung von Borsäure in concentrirter Schwefelsäure liefert beim Eindampfen eine zähflüssige bis glasharte Masse, welche nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann. Versetzt man die Schwefelsäurelösung mit Schwefelsäureanhydrid, oder löst man Borsäureanhydrid in rauchender Schwefelsäure, so dass die Lösung nur noch schwach raucht, so setzen sich aus derselben nach einiger Zeit blättrige Krystalle der Verbindung ab. Dieselbe schmilzt beim Erhitzen unter Entweichen von Schwefelsäureanhydrid. Als $Bo_2(SO^4)_3 + H_2O$ kann die Verbindung deshalb wohl nicht angesehen werden.

---

6. F. Hoppe-Seyler: Ueber die Bildung von Brenzcatechin aus Kohlehydraten, besonders Cellulose.

(Eingegangen am 26. Decbr., verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Pettenkofer*) hat 1854 Brenzcatechin im rohen Holzessig aufgefunden und sich überzeugt, dass man diesen Körper bei trockner Destillation nicht allein der Rinde, sondern auch des inneren Holzes, selbst nach Extraktion desselben mit Kalilauge erhält, dagegen ist es ihm nicht gelungen, durch trockne Destillation von Stroh oder Papier Brenzcatechin darzustellen. Meine Versuche stimmen insofern mit denen Pettenkofer's überein, als allerdings bei langsamer Erhitzung von Papier im Kohlensäurestrome im Oelbade bis 210° nur etwas Wasser und Spuren von Ameisensäure, aber keine Spur von Brenzcatechin in die Vorlage überging. Auf höhere Temperaturen habe ich nicht erhitzt und dies nach den Versuchen von Pettenkofer für überflüssig gehalten. Bei 210° einige Zeit erhalten bräunt sich schwedisches Filtrirpapier nur sehr langsam, behält seine Form und wird nur etwas brüchiger.

Durchaus anders wirkt diese Temperatur auf das Papier bei Gegenwart von Wasser. Schwedisches Filtrirpapier mit Wasser in böhmische Kaliglasröhren eingeschlossen und 4 bis 6 Stunden auf 200° erhitzt, bräunt sich sehr stark, die Flüssigkeit nimmt gelbe Farbe an, in ihr schwimmen metallisch glänzende Flittern und Häute von brauner

*) Jahrb. der Pharm. I. 360.

Farbe. Beim Oeffnen der Röhren entweicht ziemlich viel Gas, welches fast allein aus Kohlensäure besteht. Die ausgegossene Flüssigkeit liefert bei der Destillation nicht wenig Ameisensäure, der Rückstand beim Verdunsten über Schwefelsäure einen Syrup, in welchem Brenzcatechin leicht nachzuweisen ist. In Wasser gelöst giebt derselbe reichlichen Niederschlag mit essigsaurem Bleioxyd, aber auch nach vollständiger Fällung kann aus der abfiltrirten Flüssigkeit nach Entfernung des Bleies mit Schwefelwasserstoff durch Schütteln mit Aether Brenzcatechin ausgezogen werden. Die aus dem Bleiniederschlage so wie aus dem Aether auszuge direct, so wie die aus diesen durch Sublimation erhaltenen Krystalle waren zu klein zur Untersuchung; ihr Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel, gegen Natronlauge, Eisenoxydoxydullösung, essigsaures Blei, salpetersaures Silber u. s. w., lassen jedoch keinen Zweifel darüber bestehen, dass dieser Körper mit dem Brenzcatechin identisch ist.

Amylum, Rohrzucker, Milchzucker in der gleichen Weise mit Wasser auf 280° erhalten, gaben viel stärkere Kohlensäure-Entwickelung (so dass es kaum möglich ist, das beim Oeffnen heftig ausströmende Gas von der aus der engsten Oeffnung herausspritzenden Flüssigkeit getrennt aufzufangen) sehr reichliche Abscheidung von fester kohliger Masse und weniger Brenzcatechin; doch fehlte letzteres in keinem Versuche ganz, am Wenigsten wurde aus Milchzucker erhalten. Die zu diesen Versuchen benutzten Substanzen waren die käuflichen Präparate, nur der Milchzucker war durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt.

Weitere Untersuchungen werden festzustellen haben, ob Aufschlüsse über die Constitution der Kohlehydrate aus diesem Process erhalten werden können. Es liegt ferner der Gedanke nahe, dass derselbe Process, der bei 200° schnell verläuft, durch das Wasser auch bei gewöhnlicher Temperatur langsam vollzogen wird und vielleicht durch Fermente Unterstützung erhält. Wäre dies der Fall, so würde ein Einblick in die Humusbildung aus Kohlehydraten gewonnen, ebenso würden für die durch mehrere zuverlässige Untersuchungen constatirte Verdaulichkeit der Cellulose beim langen Verweilen im Pansen und langen Darm der Pflanzenfresser bestimmtere Vorstellungen ermöglicht. Auf die Beziehungen der Holzbildung zum Erscheinen von Gerbstoffen in den Pflanzen hat Pettenkofer bereits aufmerksam gemacht. Es würden sich noch manche andern Fragen anschliessen, doch unterlasse ich es, sie auch nur zu erwähnen, bis weitere Resultate gewonnen sind.

Tübingen, 22. December 1870.

7. A. Ladenburg: Ueber das Zinntriäthylphenyl.

(Eingegangen am 26. Decbr., verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die Analogie des Zinntriäthyljodürs mit einem Alkoholjodür, namentlich sein Verhalten gegen Natrium, welches ich in einer früheren Mittheilung besprochen habe, machten es wahrscheinlich, dass die Wurtz-Fittig'sche Reaction auf dasselbe anwendbar sei. Der Versuch hat dieser Ansicht entsprochen: Lässt man auf ein Gemisch von Brombenzol, Zinntriäthyljodür und trocknem Aether, Natrium einwirken, so ist nach einigen Tagen, ohne dass Temperaturerhöhung bemerkbar wäre, eine grosse Menge von Brom- und Jodnatrium entstanden. Man trennt davon durch Filtriren, wäscht mit Aether und destillirt diesen im Wasserbad ab. Der Rückstand besteht fast ausschliesslich aus Zinntriäthylphenyl, so dass zur Reinigung zwei Destillationen, die zweckmässig in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen werden, genügen.

Das Zinntriäthylphenyl $Sn(C_2H_5)_3C_6H_5$ ist eine bei 254° unzersetzt siedende farblose Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, deren Dampf bei Gegenwart von Luft theilweise oxydirt wird. Es ist in Aether und absolutem Alkohol leicht, in verdünntem Alkohol schwer und in Wasser nicht löslich. Dasselbe besitzt ein ziemlich starkes Lichtbrechungsvermögen, sein spezifisches Gewicht bei 0° ist 1,2639; es verbrennt mit leuchtender und russender Flamme unter Hinterlassung von metallischem Zinn; alkoholische Silbernitratlösungen werden augenblicklich durch dasselbe reducirt. Rauchende Salpetersäure färbt sich roth und beim Erwärmen entsteht eine sehr lebhafte Reaktion.

Jod löst sich darin auf, die Farbe verschwindet und es findet Erwärmung statt. Wird auf 1 Molekül $Sn(C_2H_5)_3C_6H_5$ 1 Molekül Jod angewendet und dieses in kleinen Portionen eingetragen, so destillirt das Product zwischen 180 und 240°. Durch Fractioniren findet man Siedepunkte bei 185 und 230°, ohne dass es gelingt, die entstandenen Körper vollständig von einander zu trennen. Man erreicht dies durch Behandlung mit Kali: das gebildete Zinntriäthyljodür geht dabei in krystallisirendes und sehr hoch siedendes Oxydhydrat über, während das Jodbenzol unverändert bleibt und sich von dem ersteren durch einmalige Destillation trennen lässt. Das letztere wurde durch seinen Geruch, Siedepunkt, sein spezifisches Gewicht und durch das krystallisirende Nitroproduct charakterisirt, während das Zinntriäthyloxydhydrat an der Crystallform und durch Ueberführung in das furchtbar riechende, bei 205 bis 208° siedende Chlorid $Sn(C_2H_5)_3Cl$ erkannt wurde. Die Zersetzung des Zinntriäthylphenyls war also nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$Sn(C_2H_5)_3C_6H_5 + I_2 = Sn(C_2H_5)_3I + C_6H_5I.$$

Jodäthyl war bei dieser Reaction nicht entstanden oder wenigstens nicht in nachweislichen Mengen.

Wenn auch einerseits dieses Verhalten des Zinnäthylphenyls ein besonderes Interesse gewährt, insofern es zeigt, dass die Verwandtschaft des Zinn's zu kohlenstoffhaltigen Gruppen in dem Maasse abnimmt, als die Lagerung der Kohlenstoffatome dichter ist, während die des Jods in ähnlichem Verhältniss zunimmt, so schien andererseits durch diese Eigenthümlichkeit jede Aussicht zur Darstellung anderer Zinnphenylverbindungen genommen. Doch bietet sich ein Weg zur Erreichung dieses Ziels in der Einwirkung von Zinnchlorid dar.

Dieser Körper erhitzt sich, wenn er mit dem neuen Zinnradikal gemengt wird, so dass bei Anwendung grösserer Mengen (im Verhältniss der Molekulargewichte) das Zinntriäthylphenyl tropfenweis zu dem Chlorid gebracht werden muss. Man erhitzt dann zweckmässig zum Sieden und lässt erkalten. Die ganze Masse erstarrt; daher die Annahme, dass die Reaction nach der Gleichung:

$$Sn(C_2H_5)_3C_6H_5 + SnCl_4 = Sn(C_2H_5)_2Cl_2 + Sn(C_2H_5)(C_6H_5)Cl_2$$

vor sich gegangen war, und es sich also nur noch um die Trennung der beiden Chloride handeln konnte. Ich habe dazu bis jetzt 2 Wege eingeschlagen; das Fractioniren in einer Wasserstoff-Atmosphäre und die Behandlung mit zur Lösung ungenügenden Mengen verdünnter Salzsäure. Die letzte Methode ist entschieden vorzuziehen, obgleich auch sie zu wünschen übrig lässt. Das Zinnäthylphenylchlorid $Sn(C_2H_5)(C_6H_5)Cl_2$ hinterbleibt als ein Oel, das nur langsam und erst in der Kälte vollständig erstarrt. Zur Reinigung wird es aus Aether umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Es schmilzt bei 45°, verwandelt sich durch Ammoniak in ein Oxyd, das in Aether, Alkohol und Wasser unlöslich, in Säuren aber löslich ist, so dass der Weg zur Darstellung anderer Zinnäthylphenylverbindungen gegeben ist, von denen ich einige in einer ausführlicheren Mittheilung beschreiben werde. Hier will ich noch anführen, dass sich voraussichtlich auch andere Radicale wie Tolyl, Naphtyl etc. mit dem Zinn auf ähnlichem Wege verbinden lassen und dass sich vielleicht durch Einwirkung von Zinndiäthyljodür und Brombenzol auf Natrium das Zinndiäthylphenyl darstellen lässt, das als Ausgangspunkt zur Gewinnung der Zinndiäthylphenylverbindungen gewählt werden kann.

Mit diesen Verallgemeinerungen der beschriebenen Reaction bin ich augenblicklich beschäftigt.

8. A. Ladenburg: Ueber einige Reactionen des Stanntriäthyls.
(Schluss zu der Abhdlg. in dies. Ber. III., S. 647; verl. von Hrn. Wichelhaus.)

3. Bringt man zu einer alkoholischen Sublimatlösung einige Tropfen Zinntriäthyl, so fällt sofort flockiges Quecksilberchlorür aus, das bei weiterem Zusatz der Zinnverbindung zu Quecksilber reduzirt wird. Stannteträthyl zeigt diese Reaction nicht.

4. Jodäthyl ist in der Kälte ohne Einwirkung auf Stanntriäthyl. Werden die beiden Körper im zugeschmolzenen Rohr gegen 220° erhitzt, so erkennt man leicht, dass Zersetzung stattgefunden hat, indem eine Flüssigkeit von weit grösserem Lichtbrechungsvermögen entstanden ist. Beim Oeffnen des Rohrs entweicht ein mit schwach leuchtender Flamme brennbares Gas und der Rückstand besitzt den Geruch, den Siedepunkt und sonstige Eigenschaften des Zinntriäthyljodürs, so dass folgende Zersetzung stattgefunden hat:

$$Sn_2 (C_2 H_5)_6 + 2IC_2 H_5 = 2 Sn (C_2 H_5)_3 I + (C_2 H_5)_2$$

5. Wird Zinntriäthyl mit Chloressigsäure schwach erwärmt, so entsteht eine lebhafte Reaction, die von einer starken Gasentwickelung begleitet ist, und zwar entweicht neben Kohlensäure ein mit schwach leuchtender Flamme brennbarer Kohlenwasserstoff. Die rückständige Flüssigkeit färbt sich und wird zuletzt tief braun. Bei der Destillation geht hauptsächlich bei 220° ein sofort krystallisirender Körper über, der durch wässriges Ammoniak einen in Aether, Alkohol und Wasser unlöslichen Niederschlag liefert, welcher Niederschlag aber in warmer verdünnter Salzsäure löslich ist und daraus in schönen Tafeln krystallisirt, die nach dem Trocknen bei 84°,5 schmelzen, also reines Stanndiäthylchlorid sind. Vergeblich habe ich versucht, eine nicht flüchtige Säure nachzuweisen, weshalb ich die Reaction in folgender Weise formulire;

$$Sn_2 (C_2 H_5)_6 + {}_2 Cl CH_2 CO_2 H = 2 Sn (C_2 H_5)_2 Cl_2 + 2 CO_2 + (CH_3)_2 + (C_2 H_5)_2$$

Eine nähere Betrachtung dieser Gleichung zeigt, dass auch Zinnteträthyl in ähnlicher Weise zerlegt werden muss, was der Versuch bestätigt hat; auch hier beginnt die Reaction bei geringer Temperaturerhöhung, Ströme von Gas entweichen. Der Rückstand besteht fast ausschliesslich aus Stanndiäthylchlorid.

6. Chloressigäther wird von Stanntriäthyl erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 250° zersetzt. Beim Oeffnen entweichen kohlenstoffhaltige Gase und der Rückstand enthält grofse Mengen schon am Geruch erkennbaren Stanntriäthylchlorid's. Wird derselbe mit Kali gekocht, so scheidet sich beim Erkalten krystallisirtes Zinntriäthyloxydhydrat aus. Im Filtrat war keine Bernsteinsäure nachweisbar. Das Zinntriäthyloxydhydrat wurde aus Aether umkrystallisirt und durch seinen Schmelzpunkt (66°) und Siedepunkt (271°) und die Ueber-

führung in Stanntriäthylchlorid charakterisirt. In einem Versuche waren aus 8 Grm. Zinntriäthyl 6 Grm. Oxyd entstanden.

Zinnteträthyl zersetzt den Chloressigäther erst gegen 300°, dabei entsteht Stanndiäthyl- und Stanntriäthylchlorid.

Aus diesen und aus schon früher mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass das Stanntriäthyl in vielen Fällen sich dem Natrium analog verhält und dass die Bindung zwischen den beiden Zinnatomen namentlich durch Halogene leicht gelöst wird. Der entgegengesetzte Fall, die Bildung eines Moleküls mit 2 direkt verbundenen Zinnatomen aus Molekülen die nur 1 Atom Zinn enthalten durch Einwirkung eines Halogens scheint mir sehr unwahrscheinlich, während Frankland*) eine solche Reaction beschrieben hat. Derselbe hat nämlich bei der Zersetzung des Zinndiäthyldimethyls neben Jodmethyl eine Flüssigkeit erhalten, deren Zusammensetzung der Formel $Sn(C_2H_5)_2I$ entspricht, so dass die folgende Gleichung ein Bild der Reaction geben würde:

$$2Sn(C_2H_5)_2(CH_3)_2 + I_6 = Sn_2(C_2H_5)_4I_2 + 4CH_3I$$

wonach der oben als unwahrscheinlich bezeichnete Fall wirklich eingetreten wäre. Gegen eine solche Umsetzung spricht übrigens, ausser den von mir gefundenen und oben angeführten Thatsachen das Verhalten des Zinnteträthyls gegen Jod, welches durch folgende Gleichungen ausgedrückt wird:

$$Sn(C_2H_5)_4 + I_2 = Sn(C_2H_5)_3I + C_2H_5I$$
$$Sn(C_2H_5)_4 + I_4 = Sn(C_2H_5)_2I_2 + 2C_2H_5I$$

Da sich das Zinntetramethyl, wie ich früher gezeigt habe**), ebenso verhält, so ist die Annahme der Gleichwerthigkeit von Aethyl- und Methylgruppen in den Zinnverbindungen berechtigt. Dann müsste aber bei dem Frankland'schen Versuch, da kein Jodäthyl entstanden war, zunächst $Sn(C_2H_5)_2CH_3I$ und dann $Sn(C_2H_5)_2I_2$ aufgetreten sein. Da Frankland das Reactionsproduct nicht destillirte, überhaupt keine Garantie hatte, ein chemisches Individuum unter Händen zu haben, so war die Ansicht nicht unzulässig, die von Frankland analysirte Substanz sei ein Gemenge von Zinndiäthylmethyljodür und Zinndiäthyljodid gewesen, womit die angegebenen Verbrennungen sehr gut, die Zinn- und Jodbestimmungen dagegen gar nicht stimmen.

Ich habe deshalb Franklands Versuche wiederholt, aber leider mit ungünstigem Erfolg, obgleich ich mich streng an die Vorschriften hielt. Das Product der Einwirkung von Zinkmethyl auf Zinndiäthyl-

---

*) Ann. Ch. Ph. CXI. 44.

**) Ann. Ch. Ph. Suppl. VIII. Dort ist nur die Ueberführung von $Sn(CH_3)_4$ in $Sn(CH_3)_3I$ nachgewiesen; ich habe jetzt grössere Mengen von $Sn(CH_3)_2I_2$ aus $Sn(CH_3)_4$ dargestellt.

jodid hatte keinen constanten Siedepunkt, so dass ich nur eine geringe Menge einer gegen 145° siedenden Flüssigkeit erhielt, die bei der Einwirkung von Jod, im molekularen Verhältniss neben Jodmethyl eine zwischen 204 und 208° siedende Flüssigkeit gab, welche 41,2% Jod enthielt, während die Formel $Sn(C_2H_5)CH_3I$ 40% und die Formel $Sn(C_2H_5)_2I$ 41,9% verlangt Leider war die mir zu Gebot stehende Menge zu weiterer Reinigung zu gering, so dass ich aus meinen Versuchen keinerlei Schlüsse ziehen kann. Auch konnte ich kaum hoffen, durch Wiederholung bessere Resultate zu erlangen, da auch Morgunoff*) schon früher auf ähnliche Schwierigkeiten gestossen ist. Ich glaube aber durch die in der vorhergehenden Notiz beschriebene Methode zur Darstellung von Zinnverbindungen mit gemischten Radicalen ein Mittel zur Darstellung des Stanndiäthyldimethyls in grösseren Mengen zu besitzen und denke später auf diese Frage nochmals zurückzukommen. Hier will ich noch erwähnen, dass auch Löwig**) und Cahours***) Körper von der Formel $Sn(C_2H_5)_2I$ beschreiben, deren Eigenschaften weder untereinander, noch mit denen der Frankland'schen Verbindung harmoniren, und dass ich schon früher gezeigt habe†), dass nach Cahours Methode die Verbindung $Sn(C_2H_5)_2I$ nicht entsteht, so dass man vielleicht bald diesen Körper aus der Reihe der existirenden streichen kann, ohne dass man, Strecker's Vorschlag folgend††), nöthig hätte, dafür ein Oxyjodid einzuführen.

---

9. V. v. Richter: Ueber die Einwirkung des Cyankalium's auf Bromnitrobenzol.

(Eingegangen am 27. Decbr; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In der Absicht, einige Uebergänge von den Benzolderivaten mit zwei Gruppen zu den Toluolderivaten festzustellen, wählte ich die drei isomeren Bromnitrobenzole $C^6H^4\left\{\begin{matrix}Br\\NO^2\end{matrix}\right.$ um das Brom durch Carboxyl zu ersetzen, und so die entsprechenden drei Nitrobenzoësäuren zu erhalten. Ich nahm zunächst das Bromnitrobenzol, welches aus dem Dinitrobenzol vermittelst des sogenannten Paranitranilin erhalten wird; es war nach den bestehenden Untersuchungen zu erwarten, dass aus demselben das dritte Nitrophenol und vielleicht auch die dritte Nitrobenzoësäure zu erhalten wären. Kohlensäure und Natrium

*) Zeitsch. Ch. 1867. 369.
**) Ann. Ch. Pharm. LXXXIV. 308.
***) ibid. CXIV. 354.
†) Diese Berichte 1870, 353.
††) Ann. Ch. Pharm. CV. 306.

wirkten auf in Xylol gelöstes Parabromnitrobenzol bei 140° nicht ein. Ich versuchte nun das Brom durch Cyankalium zu eliminiren, da bekanntermassen die Chlor- und Bromderivate durch Eintritt von Nitrogruppen eine grössere Reactionsfähigkeit erlangen. Die Reaction verläuft aber durchaus anders: es findet Substitution von NO_2 durch CN statt, wobei die Nitrogruppe als salpetrigsaures Kali auftritt. Beim Erhitzen von Bromnitrobenzol mit Cyankalium (reinem) in alkoholischer Lösung in zugeschmolzenen Röhren bei 180—200° findet sich im ausgezogenen Ende kohlensaures Ammoniak sublimirt. Beim Oeffnen der Röhren entweicht viel Ammoniak. Der Inhalt mit Kalilauge gekocht, giebt mit Schwefelsäure gefällt eine Säure, welche Brom, aber keine Nitrogruppe enthält. Die Säure konnte noch nicht rein abgeschieden werden; es scheinen deren zwei zu sein — die eine in Wasser fast unlöslich, schmolz sublimirt über 220°, die andere, welche auffallend löslich in Wasser ist, schmolz bei gegen 140° (sublimirt). Das Auftreten von salpetriger Säure bei der Reaction konnte constatirt werden, wobei nur die äquivalente Menge KCN genommen war. Das Auftreten von Ammoniak erklärte ich mir durch eine Reduction des salpetrigsauren Kali's durch überschüssiges KCN. In der That zeigte der directe Versuch, als KNO^2 mit KCN in alkoholischer Lösung auf 200° erhitzt wurde, dass bedeutende Mengen von Ammoniak auftreten. Die nähere Untersuchung dieser Reaction, Einwirkung von KCN auf Nitrokörper behalte ich mir vor und sehe mich zu dieser leider unvollständigen Mittheilung veranlasst, da ich für einige Zeit meine Arbeiten unterbrechen muss.

---

10. Alex. Naumann: Ueber das Avogadro'sche Gesetz.

(Eingegangen am 3. Jan. 1871; vorgelegt in d. Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Thomsen hat in diesen Berichten III, 949 meiner Widerlegung Seiner Einwände gegen den Beweis des Avogadro'schen Gesetzes eine Gegenerwiderung folgen lassen, in welcher Derselbe zur ferneren Behauptung der Unzulänglichkeit meiner Beweisführung einen nur auf einen besonderen Fall sich beschränkenden Satz, der die Richtigkeit meiner Ableitung nicht berührt, als ganz allgemeingiltig behandelt und eine nähere Ausführung meiner Erwiderung ganz mit Stillschweigen übergeht, die allein schon die Berechtigung meiner Beweisführung ergiebt, selbst wenn andere Beweisgründe nicht als zwingend anzuerkennen wären, gegenüber der von Thomsen erfundenen Diffusionstheorie für gemischte Gase, deren Unhaltbarkeit übrigens wohl jedem Leser sich aufgedrängt haben möchte.

Folgende Betrachtung hatte ich*) angestellt: „Die Erfahrung zeigt, dass beim Mischen verschiedener nicht auf einander einwirkender Gase von gleicher Temperatur diese Temperatur ungeändert bleibt. Da hierbei, wenn der Druck der gemischten Gase gleich und das Volum der Mischung gleich der Summe der Volume der Bestandtheile ist, auch der Druck sich nicht ändert; so muss, wenn überhaupt eine Uebertragung von lebendiger Kraft von einem Gase auf das andere stattfindet, der Verlust des einen Gases an lebendiger Kraft der Molecularbewegung nur in Form von Molecularbewegung auf das andere Gas übergegangen sein.“ Trotzdem erachtet Thomsen zu meiner Belehrung den Beweis für nöthig, dass Druck und Temperatur sich nicht ändern, wenn beim Mischen sämmtliche Molecüle gleich grofse lebendige Kraft erhalten, und zugleich die lebendige Kraft (der Molecularbewegung) der gemischten Gase gleich der Summe derjenigen der Bestandtheile bleibt. Es wäre die in mathematische Form gekleidete Beweisführung an und für sich ein nach vorstehendem Hinweis zwar überflüssiges aber doch harmloses Vergnügen, wenn nicht Thomsen zugleich aus diesem erlangten Satz einen falschen Schluss zöge, indem Er unerlaubter Weise die dem Beweisverfahren zu Grunde liegende einschränkende Voraussetzung fahren lässt, aber die Folgerung festhält. Thomsen schliesst nämlich, „dass bei der Mischung von Gasen, deren Temperatur und Druck dieselben sind, die Temperatur und der Druck dieselben bleiben; selbst wenn gleiche Volumina der Gase eine ungleich grosse Anzahl von Molecülen enthalten.“ Da dieser Satz nur unter der Voraussetzung, dass nur lebendige Kraft der Molecularbewegung von einem Gase auf das andere übergehn und zwar wieder nur in Form von Molecularbewegung, erhalten wurde und Geltung hat, so ist derselbe in der von Thomsen ihm beigemessenen unbeschränkten Ausdehnung falsch, und deshalb eine Folgerung aus ihm auf die Unzulänglichkeit meiner Beweisführung unzulässig.

Thomsen würde diesen Irrthum wohl vermieden haben, wenn es ihm beliebt hätte, nachfolgende Stelle meiner Erwiderung etwas näher anzusehen, welche die Unrichtigkeit des Thomsen'schen Satzes näher erläutert und zugleich das Avogadro'sche Gesetz erweist, weshalb ich dieselbe hier wiederhole: „Nach der mechanischen Wärmetheorie steht die lebendige Kraft der Molecularbewegung zu der gesammten in einem Gase enthaltenen lebendigen Kraft in einem für dasselbe Gas bei allen Temperaturen constanten Verhältniss**). Dieses Verhältniss ist aber im Allgemeinen für verschiedene Gase verschieden und nur in

*) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 346.

**) Clausius, Pogg. Ann. 1857 C. 355, 377 und Abhandl. über die mechan. Wärmeth. II, 232, 256.

dem besonderen Falle gleichatomiger Molecüle gleich, wie ausser theoretischen Gründen auch die bezüglich der specifischen Wärme vorliegenden Beobachtungen zeigen *). Es kann mithin im Allgemeinen lebendige Kraft der Molecularbewegung nicht von einem Gase auf das andere übertragen werden, ohne dass zugleich in den Gasen enthaltene anderweitige lebendige Kraft in solche für Molecularbewegung oder umgekehrt umgewandelt, also Druckänderungen beim Mischen erzeugt würden, die im Widerspruch mit den Ergebnissen der Erfahrung stehen. Wenn mithin ein Ausgleich stattfinden müsste bei verschiedener mittlerer lebendiger Kraft der Molecularbewegung verschiedener Gase für gleiche Temperatur, d. h. bei verschiedener Molecülzahl in der Volumeneinheit bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, so folgt zunächst unmittelbar für ungleichatomige Gase eine gleiche Zahl von Molecülen. Dasselbe Avogadro'sche Gesetz ergiebt sich aber dann auch für Gase von gleicher Atomzahl im Molecüle nach dem Satze, dass wenn zwei Dinge einzeln genommen einem dritten gleich sind, dieselben auch unter sich gleich sein müssen: oder um ein Beispiel zu wählen, wenn zufolge der Unveränderlichkeit der Temperatur beim Mischen die Molecülzahlen für gleiche Volumen bei gleichem Drucke für Sauerstoff und Kohlensäure einerseits und für Wasserstoff und Kohlensäure andererseits gleich sind, so enthält auch Wasserstoff in gleichem Volum bei gleichem Druck und gleicher Temperatur ebensoviel Molecüle wie Sauerstoff, d. h. das Avogadro'sche Gesetz ist dann ganz allgemein giltig."

Es stellt sich sonach eine weitere Bemängelung meines Beweisverfahrens als ein weiterer Irrthum Thomsen's heraus, zugleich mit meiner Berechtigung, den ursprünglich in diesen Berichten II, 693 aufgestellten Satz: „Beim Mischen verschiedener, nicht auf einander einwirkender, Gase von gleicher Temperatur bleibt diese Temperatur ungeändert, unabhängig von dem Mengenverhätniss der gemischten Gase und ihren Volumen. Daher muss bei derselben Temperatur die lebendige Kraft der Molecularbewegungen auch bei verschiedenen Gasen gleich gross sein", sowie das daraus entspringende Avogadro'sche Gesetz vollständig aufrecht zu erhalten.

Es würde der vollen Giltigkeit der vorbesprochenen Beweisführung nicht der mindeste Abtrag geschehen, selbst wenn es Thomsen gelungen wäre, mir eine weitere Stütze, welche ich in den Diffusionserscheinungen gesucht habe, vollständig zu entziehen. Aber auch dies ist nicht der Fall. Die von Thomsen ersonnene Diffusionstheorie zeigt zwar von grosser Erfindungsgabe, bietet aber in vielfacher Hinsicht so offenbare Schwächen, dass ich, um nicht unnö-

*) Daselbst, und Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1867, CXLII, 265, ferner Budde, diese Berichte III, 726.

thigerweise allzu ausführlich zu werden, von deren besonderer Hervorhebung abstehen darf.

Giessen, 31. December 1870.

---

11. Lothar Meyer: Ueber die Hypothese Avogadro's.

(Eingegangen am 3. Januar 1871; vorgelegt in der Sitzung von Herrn Wichelhaus.)

In diesen Berichten ist in letzter Zeit wiederholt die Frage erörtert worden*), ob die von Avogadro zuerst ausgesprochene, bisher stets als Hypothese behandelte Ansicht, dass die Gase und die den Gesetzen des Gaszustandes folgenden Dämpfe bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke alle in gleichen Räumen eine gleiche Anzahl Theilchen oder Molekeln enthalten, aus gewissen Sätzen der mechanischen Wärmetheorie sich als richtig erweisen lasse.

Herr Alex. Naumann suchte diesen Beweis zu liefern vermittelst der alten Ansicht vom Wesen des Gaszustandes, welche in unserer Zeit von Joule, Krönig und Clausius neu erdacht und unter Mitwirkung anderer Forscher zu der jetzt sogenannten „Theorie der molecularen Stösse" entwickelt wurde. Es musste sofort auffallen, dass Herr Naumann diesen Beweis auf dieselben Voraussetzungen und Rechnungen stützte, aus welchen der Urheber dieser Rechnungen nur die Wahrscheinlichkeit der Annahme Avogadro's gefolgert hatte**). Eine nähere Einsicht in seine Schlussfolgerung zeigte auch alsbald, dass in derselben die für die Bewegungen eines einzelnen Gastheilchens geltenden Gleichungen nicht streng gesondert worden waren von den für eine bestimmte Summe von Theilchen geltenden, und dass durch die Verwechselung beider das als Voraussetzung in die Rechnung eingeführt worden war, was als Ergebniss derselben gesucht wurde. Ich habe damals Hrn. Naumann, wie dieser bereits mitgetheilt***), meine Einwürfe gegen seine Schlussfolgerung brieflich ausgesprochen. Ich würde mich auch jetzt kaum an der öffentlichen Besprechung des Gegenstandes betheiligen, wenn nicht Hr. Julius Thomsen in seinen letzten gegen die Naumann'sche Beweisführung gerichteten Bemerkungen†) einer von Hrn. Naumann gemachten, aber, wie ich glaube, für jetzt nicht mit Sicherheit zu beweisenden Annahme ausdrücklich das Gewicht eines a priori ein-

*) Jahrg. 1869, S. 690; 1870 S. 828, 862, 949; auch Ann. Chem. Pharm. Suppl. Bd. 7, S. 389, 348; Bd. 154, S. 135.

**) Clausius, Pogg. Ann., Bd. 100, S. 369 ff.; Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie II. S. 243 ff.

***) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, S. 347.

†) diese Ber. S. 952.

leuchtenden Axiomes zugestanden hätte, deren für jetzt wenigstens noch bestehende Unsicherheit denjenigen Mitgliedern der chemischen Gesellschaft leicht entgehen möchte, welche keinen Anlass haben, sich mit diesen Gegenständen eingehender zu beschäftigen.

Ich bin mit Hrn. Thomsen darin vollkommen einverstanden, dass die Annahme Avogadro's bis jetzt nur eine Hypothese sei, die sich beim jetzigen Stande unserer Kenntnisse nicht beweisen, sondern nur sehr wahrscheinlich machen lässt. Ich würde es mit ihm lebhaft bedauern, wenn man vor der Zeit sie für bewiesen halten wollte, besonders weil dies uns von Versuchen abhalten könnte, durch fortgesetzte experimentelle und theoretische Forschungen die Richtigkeit dieser so werthvollen Hypothese zu prüfen und, wo möglich, zu beweisen. Diese Prüfung ist möglich und wird ausgeführt sein, sobald es uns gelingt, die Massen der Gastheilchen nach absolutem, oder wenigstens nur in gewisser Hinsicht relativem Maasse zu bestimmen.

Das einzige, was ich in den Ausführungen des Hrn. Thomsen bestreiten muss, ist die Behauptung, dass alle Theilchen eines gemischten Gases gleiche lebendige Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung besitzen oder gleich nach der Mischung erlangen müssen, hieraus aber nicht die Gleichheit der in gleichen Räumen verschiedener Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur enthaltenen Anzahl von Theilchen, das ist die Geltung der Hypothese Avogadro's, gefolgert werden dürfe. Es ist vielmehr der erste dieser beiden Sätze, mit gewissen, gleich anzugehenden Einschränkungen, zwar sehr einleuchtend und wahrscheinlich, aber nicht erweislich; wird er aber als richtig zugestanden, so kann man aus ihm als nothwendige oder doch schwer zu umgehende Folgerung das Avogadro'sche Gesetz herleiten, wie solches Hr. Al. Naumann gethan hat.

Jenem ersten Satze legen beide genannte Forscher die Bedeutung eines ohne weiteres einleuchtenden, daher nicht erst zu erweisenden Grundsatzes bei. Dazu muss ich zunächst daran erinnern, dass von Keinem der Physiker, welche an der Entwickelung der in Rede stehenden Theorie des Gaszustandes thätigen Antheil genommen haben, aus der Annahme, dass das Wesen des Gaszustandes in einer geradlinig fortschreitenden Bewegung der Theilchen bestehe, die Folgerung gezogen worden ist, es müsse in einem überall gleich temperirten, unter constantem Drucke stehenden Gase jedes Theilchen dieselbe lebendige Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung haben wie jedes andre. Es ist vielmehr stets ausdrücklich erörtert worden, dass die Werthe derselben von einem Theilchen zum anderen ausserordentlich schwanken können, ja sogar, bei den häufigen unregelmässigen Zusammenstössen der Theilchen, nothwendig schwanken müssen. Demnach sind

die Zahlenwerthe, welche man für die Geschwindigkeiten der Theilchen verschiedener Gase für bestimmte Temperaturen berechnet hat, lediglich **Mittelwerthe**. Sie wurden entweder so berechnet, dass man zuerst den Mittelwerth der lebendigen Kraft für die betreffende Temperatur ermittelte und aus diesem die Geschwindigkeit berechnete, oder so, dass man unmittelbar nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung den Mittelwerth der Geschwindigkeit selbst suchte*). Die Ergebnisse beider Rechnungen haben etwas verschiedene Bedeutung und weichen ziemlich weit von einander ab. Ob man sich für gewisse Betrachtungen der auf die eine oder der auf die andre Weise berechneten Zahlenwerthe bedienen will, hängt von der Art dieser Betrachtungen ab, ist aber häufig ziemlich gleichgültig, da die wirklichen Geschwindigkeiten der einzelnen Theilchen mit keiner von beiden Arten von Mittelwerthen identisch sind noch sein können.

Zur Berechnung dieser Mittelwerthe der Geschwindigkeiten ist die Kenntniss der Moleculargewichte nicht erforderlich. Nehmen wir letztere der Avogadro'schen Hypothese entsprechend an, so wird der für eine bestimmte Temperatur geltende Mittelwerth der lebendigen Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Theilchen für alle Gase gleich. Nimmt man jene Hypothese nicht an, so wird die mittlere lebendige Kraft eines Theilchens des einen Gases doppelt, dreifach u. s. w. so gross als die der Theilchen eines anderen. Nach der veralteten Annahme z. B., nach welcher die Moleculargewichte mit den sogenannten Aequivalenten identificirt wurden, hatte man für Sauerstoff, Wasserstoff und Chlorwasserstoff das Verhältniss der Moleculargewichte:

$$H : O : HCl = 1 : 8 : 36,5,$$

woraus für die Mittelwerthe der lebendigen Kräfte der Theilchen dieser drei Gase das Verhältniss:

$$\frac{H.v_1^2}{2} : \frac{O.v_2^2}{2} : \frac{HCl.v_3^2}{2} = 1 : \tfrac{1}{2} : 2$$

folgen würde. Wir glauben jetzt nicht, dass dieses Verhältniss statthabe; wir nehmen vielmehr, wie jedermann weiss, dass Verhältniss der Moleculargewichte so an dass die mittlere lebendige Kraft für alle drei Gase gleich wird, nämlich:

$$H_2 : O_2 : HCl = 2 : 32 : 36,5$$

oder genauer $= 2 : 31,92 : 36,37$;

aber **beweisen** können wir die Richtigkeit dieser Annahme bis jetzt noch nicht; sie ist uns nur ganz ausserordentlich **wahrscheinlich**.

Hr. **Thomsen** ist hierin, wie ich glaube, mit mir einer Meinung; aber er pflichtet andererseits Hrn. **Naumann** bei in der Ansicht, dass verschiedene Gase die etwa vorhandenen Ungleichheiten in der

*) s. Ann. Chem. Pharm. Suppl. Bd. 5, S. 181, Note.

lebendigen Kraft ihrer Theilchen bei der Mischung nothwendig ausgleichen müssten, eine solche Ungleichheit also auf die Dauer nicht bestehen könne. Er schliesst aus dieser Voraussetzung vollkommen streng, dass, wenn es irgend ein Gas geben sollte, das die doppelte oder nur die halbe mittlere lebendige Kraft besässe wie irgend ein anderes bei derselben Temperatur, dann nothwendig jedes der beiden Gase, wenn sie bei dieser Temperatur gemischt würden, die lebendige Kraft seiner Theilchen, folglich auch seine Temperatur so lange ändern müsste, bis die lebendige Kraft aller Theilchen gleich, die Temperatur beider Gase mithin sehr verschieden geworden wäre. Es würde darnach in dem Gemische beider Gase jedes derselben eine andere Temperatur besitzen als das andere, obschon sie vor der Mischung gleich temperirt waren; das eine Gas würde in der Mischung wärmer sein und bleiben als vor derselben, das andere entsprechend kälter. Während aus dieser Folgerung Hr. Naumann schliesst, dass die gemachte Annahme einer Verschiedenheit der lebendigen Kräfte bei gleichen Temperaturen unzulässig sei, Ausnahmen vom Avogadro'schen Gesetze also nicht vorkommen könnten, bestreitet Hr Thomsen die Richtigkeit dieses letzteren Schlusses und sucht die auch von ihm als richtig anerkannte Folgerung einer dauernden Ungleichheit der Temperatur gemischter Gase als mit der Wirklichkeit vollkommen verträglich zu erweisen.

Zu diesem Zwecke entwickelt er die Vorstellung, bei der Mischung zweier Gase von gleicher Temperatur aber ungleicher Anzahl von Molekeln in gleichen Räumen erhöhe sich in der That die Temperatur des einen, während die des anderen entsprechend sinke, und diese Ungleichheit der Temperatur beider Gemengtheile bleibe im Inneren der ganzen Gasmasse dauernd bestehen. An den Wandungen des umschliessenden Gefässes aber kühle sich das eine Gas fortwährend wieder ab, während das andere sich gleichzeitig in dem Maasse erwärme, dass die Temperatur der Wandung ganz ungeändert bleibe. Wenn sich dann die so abgekühlten oder erwärmten Theilchen wieder in das Innere der Gasmasse hineinbewegen, sollen sie durch die häufigen Zusammenstösse mit anderen Theilchen allmählich wieder ungleiche Temperaturen, aber gleiche lebendige Kraft annehmen.

Um die grossen Schwierigkeiten dieser Vorstellung besser hervortreten zu lassen, wollen wir sie auf ein Beispiel anwenden. Man hat noch vor gar nicht langer Zeit angenommen, ein Sauerstofftheilchen sei nicht 16 mal, sondern nur 8 mal (genauer 7,98 mal) so schwer als ein Wasserstofftheilchen. Gehen wir für den Augenblick auf diese Annahme zurück, so haben wir in einem Raumtheil Sauerstoffgas unter gleichen äusseren Bedingungen doppelt soviel Theilchen oder Molekeln als in einem gleichen Raumtheil Wasserstoffgas. Da die Summe der lebendigen Kräfte der gradlinigen Bewegung, wie aus der

Geltung des Mariotte'schen Gesetzes sich ergiebt, für gleiche Raumtheile beider Gase nachweislich gleich ist, dieselbe sich aber im Sauerstoff nach der gemachten Unterstellung auf doppelt soviel Molekeln vertheilt, so folgt, dass jedes derselben bei gleicher Temperatur durchschnittlich nur die Hälfte der lebendigen Kraft eines Wasserstofftheilchens besitzen kann. Werden nun beide gleich warmen Gase zu gleichen Raumtheilen gemischt, so soll sich die lebendige Kraft über alle Theilchen gleichförmig verbreiten. Damit dieses geschehe, muss jedes Wasserstofftheilchen ein Drittel seiner lebendigen Kraft abgeben, welches sich auf zwei Sauerstofftheilchen vertheilt, so dass jedes von diesen ein Sechstel derselben empfängt, d. i. ein Drittel derjenigen, welche es schon besass. Es hat dann nach der Mischung jedes Theilchen eine lebendige Kraft, welche gleich ist zwei Dritttheilen derjenigen, welche die Wasserstofftheilchen vor der Mischung besassen. Aus der für jedes Gas geltenden Proportionalität von Druck und Temperatur folgt aber, dass die lebendige Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Theilchen proportional ist der absoluten, d. h. der von -273^0 C. abgezählten Temperatur. Folglich verliert ein Wasserstofftheilchen durch die Mischung ein Drittel seiner absoluten Temperatur, welches sich auf zwei Sauerstofftheilchen gleichmässig vertheilt und deren Temperatur um ein Drittel ihres Werthes erhöht. War nun die Temperatur vor der Mischung 0^0C., also absolut $+273^0$, so hat nach der Mischung der Wasserstoff ein Drittel seiner Temperatur oder 91^0 abgegeben und besitzt noch die absolute Temperatur $\frac{2}{3} . 273 = 182^0$; der Sauerstoff dagegen hat ein Drittel seiner vorherigen Temperatur, d. i. ebenfalls 91^0, gewonnen und hat jetzt die absolute Temperatur $273^0 + 91^0 = 364^0$. In gewöhnlichen, vom Gefrierpunkte ab gerechneten Graden Celsius wäre also nach der Mischung die Temperatur

des Wasserstoffes: $182^0 - 273^0 = -91^0$ C,

des Sauerstoffes: $364^0 - 273^0 = +91^0$ C.

Durch die Mischung würde also der Sauerstoff sich bis nahe zum Siedpunkte des Wassers erhitzen während der Wasserstoff der niedrigsten Temperatur nahe gebracht würde, welche wir künstlich bisher zu erzeugen vermochten.

Zu denselben Zahlen gelangt man, wenn man in Thomsen's Formeln (diese Ber. S. 952) $a = A$, $N = 2n$, $M = 8m$ und für die Geschwindigkeiten die von Clausius*) berechneten, den Mittelwerthen der lebendigen Kraft entsprechenden Werthe $U = 461^m$ und $u = 1844^m$ setzt. Ganz abgesehen von ihrer inneren Unwahrscheinlichkeit sind diese Folgerungen durchaus im Widerspruch mit den Beobachtungen. Um nur eines anzuführen, so strömt ein Gemisch von Sauerstoff und

*) Pogg. Ann. Bd. 100. Abhandl. II. S. 256.

Wasserstoff durch eine Oeffnung in dünner Wand nach denselben Gesetzen aus, welche jedes Gas für sich befolgt*). Es würde mindestens höchst auffällig sein, wenn im Inneren des Gasgemisches Temperaturunterschiede von Hunderten von Graden existirten, ohne sich bei der Ausströmung irgend bemerklich zu machen. Zudem würde uns die vorgetragene Ansicht in offenen Widerspruch bringen mit unserer bisherigen Definition der Gleichheit der Temperatur. Bisher haben wir zwei Körper dann für gleich temperirt erklärt, wenn bei der Berührung oder gegenseitigen Bestrahlung jeder von ihnen dem anderen soviel Wärme abgiebt, als er von ihm gleichzeitig empfängt, oder mit anderen Worten, wenn ihre Temperaturen sich nicht weiter ausgleichen. Für solche Gase aber, welche nicht dem Avogadro'schen Gesetze genügten, würden wir fortan zwei Arten von Temperaturgleichheit zu unterscheiden haben. So lange sie durch eine, wie auch immer beschaffene, noch so dünne Scheidewand getrennt wären, würden die bisherigen Annahmen Geltung behalten. Sobald man aber die Scheidewand entfernte, würde ein lebhafter Austausch von Wärme stattfinden, bei welchem das eine Gas unter Umständen um mehrere Hundert Grade wärmer werden könnte als das andere, bevor wiederum ein Zustand erreicht würde, in welchem keines der Gase mehr Wärme an das andere abgäbe. Es wäre dieses gewiss ein sehr starkes Argument zu Gunsten der Hypothese Avogadro's.

Ich würde in der That dieselbe mit Hrn. Naumann durch Betrachtungen dieser Art für erwiesen halten, wenn ich den Satz, dass bei der Mischung der Gase die Theilchen ihre lebendigen Kräfte der geradlinig fortschreitenden Bewegung stets so austauschen, dass der Mittelwerth derselben für jedes Gas derselbe wird, für mehr als eine sehr einleuchtende, auch mir sehr wahrscheinliche Hypothese zu halten vermöchte. Für mehr aber darf er uns bis jetzt nicht gelten. Wir halten es für sehr wahrscheinlich, doch noch nicht für unbestreitbar, dass die Theilchen aller Gase sich ziemlich ähnlich wie rasch bewegte elastische Kugeln verhalten. Wir kennen aber die Gesetze des Stosses elastischer Körper noch nicht einmal mit hinreichender Vollständigkeit, um für jeden Fall die durch den Zusammenstoss bewirkte Vertheilung der lebendigen Kraft mit absoluter Sicherheit angeben zu können, auch wenn die Gestalt der Körper gegeben ist. Die wirkliche Gestalt der Gastheilchen kennen wir aber noch gar nicht einmal, sind daher auch noch nicht in der Lage, die Gesetze ihrer Zusammenstösse a priori mit absoluter Sicherheit zu bestimmen. Nur die durch eine vorsichtige, nicht dogmatische Theorie erläuterte Erfahrung kann uns diese Sicherheit geben.

Vor allem aber dürfen wir uns nicht verhehlen, dass wir bis jetzt

*) Bunsen's Gasometrische Methoden S. 185.

kaum eine Vorstellung davon haben, worauf die Temperaturgleichheit der verschiedenen Körper in deren verschiedenen Aggregatzuständen beruht, und worin sie besteht. Für die Gase ergiebt zwar die Theorie der molecularen Stösse als eine nothwendige Folgerung aus den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac, dass der Mittelwerth der lebendigen Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Theilchen der absoluten Temperatur proportional sei; daraus folgt aber nicht, dass diese Bewegung identisch sei mit der Wärmebewegung, welche wir als Temperatur der Gase beobachten und empfinden. Viel wahrscheinlicher ist, dass diese von jener verschieden und nur in der angegebenen Weise von ihr abhängig sei. Es würde sonst wenigstens schwer verständlich sein, warum, wie Thomson und Joule beobachteten, in einem aus einer kleinen Oeffnung ausströmenden Gase unmittelbar an dieser Oeffnung, wo alle Theilchen nahezu gleich gerichtete Geschwindigkeiten haben, das Thermometer ein bedeutendes Sinken der Temperatur anzeigt, während es in dem ausgeströmten Gase bedeutend steigt, sobald zwischen Oeffnung und Thermometer eine poröse Masse eingeschaltet wird, in welcher die Theilchen aus ihrer gleichgerichteten Bewegung nach sehr verschiedenen Richtungen wieder abgelenkt werden. Die gleichgerichtete geradlinig fortschreitende Bewegung der Theilchen ist sonach jedenfalls nicht als Wärme anzusehen; ob die ungleich gerichtete als solche angesehen werden darf, ist darnach mindestens sehr zweifelhaft. Ich bin geneigt, die geradlinig fortschreitende, den Druck des Gases bedingende Bewegung der Theilchen auf Rechnung der latenten Wärme zu setzen, so dass die Verdampfungswärme im wesentlichen aus zwei Theilen bestände, deren einer zur Ueberwindung der Cohäsion der Flüssigkeit diente, der andere zur Erzeugung der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Theilchen. So lange die Molekeln diese Bewegung behalten, offenbart sie sich uns nur als Druck des Gases, hört sie auf, d. h. verdichtet sich das Gas wieder zu einer Flüssigkeit, so wird sie wieder in Wärmebewegung umgewandelt und bildet einen wesentlichen Theil der Condensationswärme des Gases. Welche Form die eigentliche, als Temperatur wahrnehmbare Wärmebewegung des Gases habe, können wir bis jetzt nicht angeben, vermuthen dürfen wir allenfalls, dass sie eine Bewegung der einzelnen Atome, nicht der ganzen Molekel sei.

Betrachten wir auch die anderen Aggregatzustände, so wird unsere Unsicherheit womöglich noch grösser. Da wir also für keinen Aggregatzustand wissen, welche Form der Bewegung die Temperatur bedingt, so vermögen wir auch absolut nicht anzugeben, wie die inneren Bewegungen zweier beliebiger Körper beschaffen sein müssen, damit sie uns gleiche Temperatur zeigen. Nur soviel dürfen wir mit Bestimmtheit behaupten, dass Gleichheit der gesammten lebendigen Kraft der Theilchen in der Regel nicht die Bedingung gleicher Tem-

peratur sein kann. Gleichheit eines gewissen, meist noch nicht näher anzugebenden Theiles der lebendigen Kraft dürfte aber, wenigstens für einzelne Zustände der Materie, vielleicht die Gleichheit der Temperatur bedingen, so für den Gaszustand oder wenigstens für gewisse Gruppen von Gasen. Für Flüssigkeitsgemische hat schon vor langer Zeit Hr. Julius Thomsen zur Erklärung der Mischungswärme und Contraction eine etwas andere Annahme gemacht*), nach welcher sich nicht sowohl die lebendige Kraft, als vielmehr die Winkelgeschwindigkeit der rotirenden Theilchen ausgleichen würde. Es ist gewiss, dass solche Erklärungsversuche in der Regel nur nützlich wirken können; nur glaube ich, dass wir uns dabei durchaus hüten sollten, auch der allerwahrscheinlichsten Hypothese die Geltung eines Dogma's oder eines unumstösslichen Axiomes zu ertheilen. Hr. Thomsen ist auch hierin mit mir gleicher Meinung, da er ja vor einem zu festen Glauben an die Unfehlbarkeit des Avogadro'schen Gesetzes warnt. Aber er legt diese Unfehlbarkeit einer anderen Hypothese bei, welcher nach meiner Auffassung eine nicht einmal so grosse Wahrscheinlichkeit wie jenem zukommt, und aus deren unbedingter Anerkennung andererseits fast mit Nothwendigkeit auch die Anerkennung des Avogadro'schen Gesetzes sich ergiebt.

Der Unterschied zwischen seinen, Hrn. Alex. Naumann's und meinen Anschauungen ist nicht gross, könnte aber zu weit aus einander gehenden Folgerungen führen. Darum halte ich es an der Zeit zur Vorsicht zu mahnen. Die Avogadro'sche Hypothese ist gegenwärtig einer der hellsten Leitsterne für die theoretische Chemie; aber wer will behaupten, dass nicht auch sie vielleicht zum Irrlicht werden könnte, wollten wir ihr die Bedeutung eines unumstösslichen Grundsatzes beilegen? Weit gefährlicher aber könnte die vermeintliche Evidenz der besprochenen Hypothese über die Ausgleichung der lebendigen Kräfte werden.

Carlsruhe, 31. Decbr. 1870.

12. P. Weselsky: Neue Derivate des Resorcins.

(Eingegangen am 3. Jan. 1871; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In dieser Zeitschrift III, S. 646 habe ich aus einer grösseren Arbeit über die Synthese von Chinonen das erste günstige Resultat, die Entstehung von Dichlorchinon aus Trichlorchinon unter dem Einfluss von salpetriger Säure veröffentlicht.

Ich kann heute eine zweite vorläufige Mittheilung über eine nicht minder interessante Reaction machen, welche diese Säure auf Resorcin

*) Grundzüge eines thermochemischen Systemes §. 21.; Pogg. Ann. Bd. 99.

ausübt. Man erhält durch sie zunächst eine sehr merkwürdige stickstoffhaltige Verbindung, bei deren Bildung sich 3 Mol. Resorcin und 1 Mol. N_2O_3 betheiligt zu haben scheinen.

Diese Verbindung, die in reichlicher Menge entsteht, ist krystallisirt — ein granatrother Körper — mit metallgrüner Flächenfarbe, und giebt mit Alkohol eine purpurrothe Lösung, die mit Alkalien tiefindigblau wird. Man ist zwar durch die gefärbten Anilinabkömmlinge an die prachtvollsten Farben der Verbindungen aus der Phenylreihe gewöhnt, allein diejenigen, die dieser Körper und eine Anzahl von Zersetzungsproducten, die leicht aus ihm entstehen, liefert, können gewiss auf das erfolgreichste mit diesen rivalisiren, und überdies gesellen sich zu ihnen noch Fluorescenz-Erscheinungen, wie sie schöner bisher kaum beobachtet sein dürften.

Ich habe schon eine Reihe von analytischen Daten gesammelt, welche wichtige allgemeine Beziehungen dieser Verbindungen zu anderen bekannten in Aussicht stellen, und die auch über die gefärbten Derivate des Orcins neue Aufschlüsse zu geben versprechen.

Ich dehne meine Versuche auch auf dieses, sowie auf die Pyrogallussäure aus, die gleichfalls, wenn auch weniger reichlich, solche gefärbte stickstoffhaltige Derivate entstehen lässt, die eine ganz neue Klasse von Verbindungen zu bilden scheinen. In dieselbe gehört dann gewiss auch der Körper, der aus Phenylalkohol unter ähnlichen Bedingungen entsteht, dessen Farbenreactionen Lex beobachtet und beschrieben hat*).

Wien, 1 Januar. Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

---

13. Fr. Schulze: Einwirkung des Schwefels auf Benzol.

(Briefl. Mittheilung an Hrn. Wichelhaus; von dems. in der Sitzung verlesen.)

Es wurden Portionen von etwa 1 Gramm Benzol in einem dünnwandigen Glasröhrchen abgewogen, das Rohr zugeschmolzen, darauf neben einer Portion Schwefel, deren Gewicht sich zu demjenigen des Benzols wie 64 : 78 verhielt, in ein Verbrennungsrohr von etwa 100 bis 200 CC. Inhalt gebracht, das Rohr vacuirt, zugeschmolzen, in ein eisernes Rohr hineingeschoben, und letzteres mit der zur Elementaranalyse dienenden Erhitzungsvorrichtung 2 Stunden lang so stark erhitzt, dass man annehmen durfte, das Glasrohr habe eine Temperatureinwirkung von 400 bis 500° erfahren. Es sind nun verhältnissmässig nur wenig Röhren gesprungen, an der Beschaffenheit des Inhaltes aber nach beendigter Erhitzung zeigte sich, dass häufig nicht die richtige Temperatur getroffen war: entweder hatte eine zu unvoll-

*) Diese Berichte III., 457.

kommene Einwirkung des Schwefels stattgefunden, oder es zeigten sich zuviel kohlige Nebenproducte. In den Röhren, welche die richtige Temperatur bekommen hatten, war beim Oeffnen sofort viel Schwefelwasserstoff zu bemerken, verhältnissmässig wenig unverändert gebliebener Schwefel und wenig kohlige Substanz. Der Inhalt des Rohrs wurde mit Weingeist ausgezogen, der Abdampfungsrückstand des weingeistigen Auszugs nochmals in Weingeist gelöst und diese Lösung der freiwilligen Verdampfung überlassen; dies ist z. B. in dem Becherglase geschehen, welches ich Ihnen mit dem Rückstande der darin stattgefundenen Verdampfung sende. Die langen Krystallnadeln haben sich erst nachträglich gebildet und repräsentiren wohl eine reine Verbindung, sind aber zu einer ordentlichen Untersuchung nicht ausreichend*).

---

14. C. Graebe: Ueber eine neue Klasse von Alkoholen.

(Eingegangen am 7. Januar, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In der Oxydationsreihe der Kohlenwasserstoffe fehlte bisher das Glied, welches gleichzeitig als Alkohol und als Aldehyd oder Aceton anzusehen ist. Die Untersuchung eines derartigen Körpers erschien mir von zwei Gesichtspunkten aus für die Kenntniss der organischen Verbindungen von allgemeinem Interesse zu sein. In theoretischer Beziehung ist es wichtig zu erforschen, ob die Substanzen, welche den Atomcomplex $CO\,CH_2\,(OH)$ enthalten, sich ihrem chemischen Charakter nach mehr den Alkoholen oder den Säuren anschliessen. Ferner ist das Studium derselben für die Beurtheilung der Constitution der Zuckerarten von Wichtigkeit, da die von Schützenberger dargestellten Acetylverbindungen dafür sprechen, dass der Traubenzucker eine und der Rohrzucker zwei Carbonylgruppen enthalten.

Nach dem, was wir über das Verhalten des Acetaldehyds, des gewöhnlichen Acetons und ihrer Chlor- und Brom-Substitutionsprodukte wissen, erscheinen diese Verbindungen wenig geeignet, um aus ihnen Körper von der erwähnten Constitution zu gewinnen. Ich habe es daher vorgezogen, von dem Acetylbenzol (Acetophenon) $C_6H_5CO\,CH_3$ auszugehen und es ist mir geglückt, den gesuchten Alkohol $C_6H_5\,CO\,CH_2(OH)$ zu erhalten. In dieser vorläufigen Notiz theile ich schon die gewonnenen Resultate trotz ihrer Unvollständigkeit mit, da ich die Absicht habe, die erhaltenen Verbindungen ganz ausführlich zu untersuchen.

---

*) Ausser den Nadeln befinden sich in dem Becherglase gelbe Krystallkrusten, an denen beim Vorzeigen in der Sitzung einerseits der Geruch des Diphenyls, andrerseits die unangenehmen Eigenschaften von Schwefel-Verbindungen bemerkt wurden. W.

Aus dem Acetylbenzol erhält man durch Einleiten von Chlor bei Siedetemperatur und nachheriges Fractioniren das Chlormethylbenzol,*) $C_6H_5COCH_2Cl$, als eine bei 41° schmelzende und bei 246° siedende, farblose Verbindung. Dasselbe löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Tafeln. Es besitzt einen stechenden, die Augen heftig reizenden Geruch. Am Lichte färbt es sich rasch grün. Dass dieses Chlorderivat das Chlor in der Seitenkette enthält, geht daraus hervor, dass es durch Oxydationsmittel sich leicht in vollkommen chlorfreie Benzoesäure verwandelt. In Bezug auf die Leichtigkeit, mit der das Chloracetylbenzol sein Chloratom austauscht, gleicht es vielmehr dem Benzylchlorid als dem Chlorid der Benzoesäure. Durch kochendes Wasser wird es nicht verändert; erhitzt man aber diese beiden Substanzen in einer zugeschmolzenen Röhre höher, so bildet sich Salzsäure und ein sehr hoch siedender fester Körper. In wie weit diese Reaction der Anthracensynthese analog ist, habe ich noch nicht untersucht. Mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali einige Zeit gekocht, wird der unten beschriebene Essigäther erhalten. Eine Lösung von kohlensaurem Natron oder Bleioxydhydrat und Wasser entziehen ihm beim Erwärmen gleichfalls das Chlor und es entsteht neben andern Produkten der Acetylbenzolalkohol.

Acetat des Acetylbenzolalkohols, $C_6H_5COCH_2(OC_2H_3O)$, wird wie oben angegeben aus dem Chlormetylbenzol erhalten, schmilzt bei 44° und siedet bei 270°. Beim Erkalten sowie beim Krystallisiren aus verdünntem Alkohol scheidet es sich in grossen rhombischen Tafeln aus; in Wasser ist es unlöslich, Alkohol und Aether dagegen lösen es leicht.

Von Chlormethylbenzol vollkommen befreit besitzt es einen angenehmen aromatischen Geruch, der die Augen nicht reizt. Auch färbt es sich am Lichte nicht.

Den Acetylbenzolalkohol, $C_6H_5COCH_2(OH)$, habe ich wie schon angeführt, aus dem Chloracetylbenzol direkt erhalten; er entsteht ferner aus dem Acetat durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge. In beiden Fällen erhielt ich aber so viel Nebenprodukte, dass ich ihn noch nicht ganz rein erhalten konnte und daher nur anführen will, dass er eine angenehm riechende, nicht in Alkalien lösliche Verbindung ist.

---

*) Zeitschr. f. Chem. 1869, 264 und Anmerk. von Fittig, 266.

*) Die wahrscheinlich in der Kälte entstehende isomere Verbindung $C_6H_4ClCOCH_3$, liesse sich zur Unterscheidung als Acetylchlorbenzol bezeichnen.

15. J. Kachler: Ueber das blaue Chamillenöl.

(Eingegangen am 9. Jan.; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In der chemischen Fabrik des Hrn. Dr. Schorm in Wien hatte ich vor einiger Zeit Gelegenheit, eine Quantität dieses Oeles zu bereiten, welches sonst im Handel selten verläßlich rein zu bekommen ist. Ich habe dasselbe, welches er mir mit der dankenswerthesten Bereitwilligkeit überliess, zu einigen Versuchen benützt, um seine bisher noch etwas unsichere Formel festzustellen, und die Beziehung zu ermitteln, in welcher es zu dem blauen Oel von der trockenen Destillation des Galbanumharzes steht, worüber eine Mittheilung von Mössmer vorliegt.*)

Für diesen Zweck habe ich mir auch eine Quantität des blauen Galbanumöles nach den Angaben von Mössmer dargestellt. Die Rectification des mit Dampf destillirten rohen Chamillenöles zeigte schon, dass es ein Gemenge ist; es begann bei 105° zu sieden, und was von dieser Temperatur an bis 188° überging, war ein nur schwach bläulich gefärbtes Oel von starkem Chamillengeruch. 206 Grm. angewandten rohen Oeles gaben 9 Grm. von dieser Fraktion. Von 180 bis 255° wurde eine Parthie von 17 Grm. abgenommen, die in der Farbe etwas dunkler war; erst über 255° bildete sich jener prächtig blaue Dampf, der dieses Oel auszeichnet, wenn es siedet; das Thermometer stieg langsam bis 295°, das verdichtete Oel war etwas dickflüssig und die Menge dieser Fraction betrug 87 Grm. Was nach 295° überging, war zwar noch schön blau von Farbe, aber viel dickflüssiger. Zuletzt war eine Temperatur erreicht, welche Quecksilberthermometer nicht mehr richtig anzeigen; der Dampf wurde violett, und es wurden 43 Grm. von diesem dicklichen, sonst tief blauen Oele noch erhalten. Schliesslich blieb in der Retorte ein brauner Theer, der beim Erkalten pechartig wurde (41 Grm.).

Diese fraktionirte Destillation des Rohöles wurde erst ausgeführt, nachdem sich gezeigt hatte, dass durch eine Destillation mit Wasserdämpfen nur eine ganz unvollkommene Trennung erreicht werden kann.

Es geht hierbei eine verhältnissmässig geringe Menge eines bläulichgefärbten Oeles über, welches die äusseren Eigenschaften der ersten eben beschriebenen Fraktion besass. Die Destillation an sich is wegen des starken Stossens der Flüssigkeit eine lästige Operation das mitübergehende Wasser reagirt sauer, und diese Reaktion besassen auch alle durch Fraktion des rohen Oeles erhaltenen Parthien. Steht das erste nur schwach bläuliche Destillat längere Zeit auf dem Wasser, so entfärbt es sich nach und nach vollständig.**)

*) Annal. d. Ch. CXIX. 257.

**) Wahrscheinlich durch die Bildung und Wirkung von Ozon.

Alle die Fraktionen wurden vor einer weiteren Behandlung mit etwas kalihaltigem Wasser gewaschen, und um die Säure kennen zu welche das Alkali aufgenommen hatte, die klaren filtrirten Waschwässer mit Schwefelsäure angesäuert und die Säure mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein stark und unangenehm riechender Rückstand, der im Wasser gelöst, mit Ammoniak gesättigt in ein Silbersalz verwandelt wurde, welches in weissen, amorphen, ziemlich lichtbeständigen Flocken herausfiel. Die Analyse, die nach dem Trocknen desselben bei 100° ausgeführt wurde, lässt schliessen, dass die in ihm enthaltene Säure Rutinsäure (Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$) war.

$C_{10}H_{19}AgO_2$		gef.
C	44,2	43,1
H	6,8	6,5
Ag	38,7	38,4

Das bei der ersten Darstellung des Chamillenöles aus den Blüthen mit übergehende Wasser reagirt ebenfalls sehr sauer, allein die Säure ist eine andere, und zwar, wie ich gefunden habe, Propionsäure.

Nachdem sie von der Säure befreit waren, wurden die ersten beiden Destillationsfractionen vereinigt, getrocknet und wiederholt rectifizirt. Es gelang so, unter den Fractionen eine farblose auszuscheiden, welche der Menge nach die kleinere, zwischen 150 — 165° siedend, einen starken, angenehmen, aromatischen Chamillengeruch besass, und ihrer Zusammensetzung nach sich jenen ätherischen Oelen anschliesst, welche mit dem Campher isomer sind.

$C_{16}H_{10}O$		gef.
C	79,0	79,1
H	10,5	10,8

Die bei höherer Temperatur (165 — 185°) siedenden Parthien, in ihren äusseren Eigenschaften nicht sehr verschieden, gaben doch bei der Analyse steigende Gehalte von Kohlenstoff und Wasserstoff, im Mittel mehrerer Bestimmungen C — 82,93, H — 11,10 Procent, wahrscheinlich weil denselben noch ein Kohlenwasserstoff ($C_{10}H_{16}$) beigemischt ist, wie er isomer mit dem Terpentinöl die meisten ätherischen Oele begleitet, die mit dem Campher isomer sind. Denselben Schluss kann man auch aus den Angaben Bizio's*) ziehen, von welchem zahlreiche Analysen verschiedener Fraktionen des blauen Oeles, lichtblaue bis grüne Parthien, vorliegen. Die Siedepunkte dieser Oele liegen zwischen 220 — 300°.

C — 80,28, 80,54, 81,08, 82,10, 82,16, 82,2, 83,44.
H — 11,08, 10,92, 11,58, 11,45, 11,44, 11,4, 11,72.

*) Sitzb. d. W. Akad. Bd. 48, 2, S. 262.

Die Formel des Camphers und der Terpene verlangen:

	$C_{10}H_{16}O$	$C_{10}H_{16}$
C —	79,0	88,6
H —	10,5	11,4

Die blauen Fraktionen des Chamillenöles wurden nach der früher angegebenen Behandlung mit alkalischem Wasser, und nachdem sie wieder mit Chlorcalcium getrocknet waren, wiederholt rectificirt. Hierbei wurden die Parthien der Rectifikate, die innerhalb der kleinsten Siedepunktsdifferenzen (3 — 5°) in grösster Menge übergingen, besonders gesammelt und analysirt. Die Parthien von den niedrigeren Siedepunkten sind schon der Farbe nach, die eine lichtere Nüance zeigen, nicht ganz rein. Zwischen 270 — 300° ist die Farbe am reinsten; jenes prächtige Azurblau, welches ammoniakalische Kupferlösungen zeigen. Sie sind von Geruch milder und haben die Consistenz fast wie ein fettes Oel.

Man gewinnt die Ueberzeugung, dass gerade nur diese Parthien von höherem Siedepunkt, öliger Consistenz und mildem Geruch reine Verbindungen darstellen.

Ich habe zahlreiche Analysen dieser Parthien gemacht, und aus ihrem Vergleich mit denen Bizio's und Bornträger's*) ergiebt sich, dass man es hier mit einem Isomeren oder Polymeren des Camphers zu thun hat.**) Die vorgefundenen Zahlen sind:

$C_{10}H_{16}O$	Bornträger			Bizio	Kachler					
				300°	275°	281°	287 — 288°			289°
C —	79,0	79,85,	79,81,	79,86	78,41	79,8,	79,0,	78,92,	78,50,	78,4 79,5
H —	10,5	10,60,	10,69,	10,89	10,69	10,4,	10,3,	10,37,	10,70,	10,7 10,5

Ich habe auch versucht, das Molekulargewicht durch eine Bestimmung der Dampfdichte zu ermitteln, allein die erhaltenen Zahlen sind ungenau, weil das Oel, längere Zeit über 310 — 320° erhitzt, sich theilweise zersetzt, dickflüssig, harzig und missfarbig wird. Nur soviel geht aus den Versuchen hervor, dass die Formel mindestens das Doppelte, wahrscheinlich das Dreifache der Campherformel ist.

Vergleicht man nun die Eigenschaften dieser, von mir für rein gehaltenen, höher siedenden Fraktionen des Chamillenöles mit denen des durch Destillation des Galbanumharzes erhaltenen, nach Mössmer's Angaben gereinigten Oeles, so wird man sie bis auf eine kleine Nüance im Geruch fast ganz dieselben finden. Ihre Zusammensetzung differirt jedoch beträchtlich.

	Blaues Chamillenöl 281 — 289°		blaues Galbanumöl 289 — 290° n. Mössmer	
Mittel	C —	79,25	83,74	Mittel
	H —	10,40	11,43	

*) Ann. Chem. Pharm. Bd. 49, 248.
**) Vergl. auch Gerhard's Lehrbuch, deutsche Ausgabe IV. 377.

Das blaue Galbanumöl ist nun, wie mich meine eigenen Versuche gelehrt haben, je nach der Temperatur, bei der es aus dem Harz destillirt wird, ein sehr variables Gemisch. Kann ich auch Mössmer's Angaben im Ganzen nur bestätigen, so muss ich doch hervorheben, dass es wechselnde Mengen eines Kohlenwasserstoffs enthält, der farblos ist, die Terpenformel besitzt, und der allmählich davon abdunstet, wenn man das Oel sehr lange Zeit (etwa zwei bis drei Tage) bei einer Temperatur von 230 — 250° erhält. Dieser Kohlenwasserstoff für sich durch Destillation gereinigt, ist nicht identisch mit dem farblosen, dünnflüssigen, terpentinölartigen Galbanumöl, das man bei der Destillation des Galbanums mit Wasserdämpfen erhält, und welches Mössmer untersucht und beschrieben hat. Es ist weniger dünnflüssig als dieses, von ganz verschiedenem, unangenehmem Geruch und siedet erst zwischen 240 — 250°, während das erstere schon bei 160 — 165° in's Kochen kommt. Einer Beimischung dieses Kohlenwasserstoffes zu dem blauen Galbanumöl mag es zuzuschreiben sein, dass der Kohlenstoffgehalt des blauen Oeles bei Mössmer so hoch ist. Ich meines Theils fand nach dieser vorbereitenden Abdunstung und darauffolgenden fraktionirten Destillation für ein bei 281° siedendes Oel: C — 79,0, H — 10,42; bei einer zweiten Bereitung: C — 80,8, H — 10,4, also Zahlen, die sich nicht weit von der Formel des Camphers entfernen.

Ich habe nun ferner noch mit dem Chamillenöl dieselben Operationen ausgeführt, wie Mössmer mit dem Galbanumöl, nämlich die Behandlung mit Kalium und die mit wasserfreier Phosphorsäure, und habe seine Angaben mit dem von mir dargestellten Galbanumöl controlirt. Bei diesen beiden Operationen ist kein wesentlicher Unterschied im Verhalten des Chamillenöles und des Galbanumöles bemerkbar, und die Analyse der erhaltenen Produkte weist auch hier wieder auf die Gleichheit der beiden Materialien hin, aus denen sie erhalten worden.

Produkte der Behandlung mit Kalium

	aus Galbanumöl.			aus Chamillenöl.
$nC_{10}H_{16}$	Mössmer (255°)		Kachler (255°)	Kachler (250—255°)
C — 88,6	88,7	88,8	88,0	88,1
H — 11,4	11,3	11,1	11,4	11,8

Das specifische Gewicht, nach Dumas Methode bestimmt, ergab die Zahl 14,8. Für $C_{30}H_{48}$ berechnet sich 14,1. Dass diese Zahlen, die einen Kohlenwasserstoff von der Formel $3\,C_{10}H_{16}$ repräsentiren, trotz der Differenzen in den Zahlen des blauen Oeles von Mössmer mit den meinigen ziemlich übereinstimmen, ist sehr erklärlich, wenn die Formel des blauen Oeles $3\,C_{10}H_{16}O$ ist, und durch das Kalium der Sauerstoff weggenommen wird, so dass $3\,C_{10}H_{16}$ zurückbleibt,

ein Kohlenwasserstoff, der früher schon einen Gemengtheil von Mössmer's Oel gebildet zu haben scheint. Was das Product der Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure angeht, ein farbloses, kräuterartig riechendes Oel, welches sich ganz unter den von Mössmer angegebenen Erscheinungen bildet, so ist es offenbar durch Entziehung von Wasser aus dem blauen Oel entstanden:

$n(C_{10}H_{16}O) - n(H_2O) = n(C_{10}H_{14})$	aus Galbanumöl Kachler	aus Chamillenöl Kachler
C = 89,6	89,2	88,8
H — 10,4	10,4	10,8

Ich würde die analytischen Resultate der blauen Oele des Galbanums und der Chamillen, die, wie man sich bei der Untersuchung überzeugt, ausserordentlich schwierig rein darzustellen sind, nicht als völlig beweisend für die Identität derselben halten wenn es mir nicht gelungen wäre, noch einige charakteristische Reactionen aufzufinden, die mir jeden Zweifel über dieselbe zu beheben scheinen. Versetzt man eine verdünnte ätherische Lösung des Produktes der Kaliumbehandlung des blauen Chamillenöles mit einer ätherischen Bromlösung, so wird die Flüssigkeit beim Schütteln nach kurzer Zeit azurblau; die Farbe hält sich inzwischen nicht lange, mit dem Verdunsten des Aethers, den man mit Wasser gesättigt anwenden muss, wird sie grün und schliesslich braun. Genau dieselbe Erscheinung zeigt auch das Produkt der Kaliumbehandlung des Galbanumöles, sowie die Produkte der Behandlung der blauen Oele beider Abstammung mit wasserfreier Phosphorsäure.

Eine ähnliche Farbenreaktion erhält man, wenn man dieselben Produkte mit gewöhnlicher Salpetersäure (d = 1,25) schüttelt. Die bräunliche Färbung, die das Oel anfänglich annimmt, geht bald in eine tief violettrothe über. Weiterhin tritt eine Oxydation ein, wobei die Farbe verschwindet.

Wien. Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

---

16. C. W. Blomstrand: Ueber die Metallammoniake oder die Metallammine.

(Eingegangen am 13. Januar.)

In meinem ersten durch diese Berichte*) veröffentlichten Aufsatze: „Zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen der anorganischen Chemie", handelte es sich eigentlich nur um einige thatsächliche Belege für die früher**) von mir ausgesprochene Ansicht, dass die Cyandoppelsalze

*) 1869, S. 202.
**) Chemie der Jetztzeit 35, 280, 303, 350.

und die Doppel- und Tripelsalze der salpetrigen Säure, gleichwie die Metallammoniake, und diesen vollständig entsprechend, gepaarte Verbindungen seien des fünfatomigen Stickstoffs, in dessen Existenz neben dem dreiatomigen die erste Bedingung dieser durch ihre Beständigkeit auffallenden Verbindungen zu suchen wäre. Man vergleiche z. B. die NH^3-, NC- und NO-Verbindungen des Platins und Rhodiums, des Nickels und Kobalts u. s. w.

Ich erlaube mir jetzt, meine Auffassung der Metallammoniakbasen, die mir also auch für die negativen Cyan- und Nitrosylcomplexe maassgebend sind, etwas vollständiger, als mir damals der beschränkte Raum zuliess, darzulegen. Die interessanten Untersuchungen von P. F. Cleve, worüber ich in nachfolgender Correspondenz Bericht erstatte, geben mir dazu die nächste Veranlassung, abgesehen davon, dass während der letzteren Zeit schon mehreres vorgekommen ist, was mir zur Wiederaufnahme dieser theoretisch nicht unwichtigen Fragen Anlass geben konnte. Besonders berücksichtigte ich dabei die in diesen Berichten (III., S. 682) von Gerstl mitgetheilten Ansichten des Dr. Odling „über die Platinverbindungen des Ammoniaks", weil sie von den bisher über diesen vielbesprochenen Gegenstand dargelegten jedenfalls den meinigen am nächsten kommen.

Ich könnte allerdings rücksichtlich meiner allgemeinen Beweisführung auf die oben citirte Arbeit (S. 280 ff.) hinweisen; weil ich aber keine grössere Verbreitung dieses Werkes voraussetzen kann, muss ich die wesentlicheren Momente meines Ideenganges hier von Neuem anführen.

Man fand sich bekanntlich ziemlich früh (1838) veranlasst, neben den von Alters her aus der anorganischen Chemie bekannten Haloid- und Amphidverbindungen der einfachen und zusammengesetzten Radikale, auch sogenannte gepaarte Verbindungen anzunehmen.

Seitdem es für die jüngere Typentheorie durch die gemischten und condensirten Typen möglich geworden war, auch die complicirteren Verbindungen typisch zu formuliren, fand man es unnöthig, auf diesen Unterschied Rücksicht zu nehmen. So lesen wir z. B. im Lehrbuche von Kekulé (I, S. 209): „Alle Bemühungen, dem vor jetzt zwanzig Jahren eingeführten Wort „gepaart", von welchem man sich allmählig überzeugte, dass es eigentlich keinen Begriff hat, und dass die Unterschiede, die es ausdrücken sollte, in der That nicht stattfinden, wieder einen Begriff beilegen zu wollen, sind vergeblich geblieben und werden voraussichtlich vergeblich bleiben, weil solche Unterschiede nicht vorhanden sind." Besonders fand man es geeignet, die Bedeutungslosigkeit von Berzelius' Ansichten über die Paarung hervorzuheben.

Die Annahme einer Bindung durch Paarung war zwar kein Er-

gebniss der chemischen Speculation. Neu entdeckte Thatsachen (die Benzolschwefelsäure u. s. w.), aus deren Erklärung sich allmählig die ganze neuere Anschauungsweise entwickelt hat, nöthigten unbedingt dazu.

Bleiben wir dann bei dem Paarungsbegriffe stehen, wie ihn einst Berzelius aufstellte, so bietet sich von selbst folgender Vergleich zwischen den alten und neuen Paarungsformeln dar.

Berzelius schrieb als gepaarte Körper:

die Essigsäure: $\mathbf{H}O, C^2O^3 . C^2\mathbf{H}^3$

das Anilinchlorid: $C^{12}\mathbf{H}^4 . \mathbf{N}\mathbf{H}^4 . \mathbf{Cl}$.

Wir unsererseits schreiben zunächst:

$$\mathbf{H}O, \overset{IV}{C^2}O^2 . \overset{IV}{C^2}\mathbf{H}^3 . O \quad \text{und} \quad C^{12}\mathbf{H}^5 . \overset{V}{\mathbf{N}}\mathbf{H}^3 . \mathbf{Cl},$$

richtiger aber mit frei wirkenden Atomen der Wasserstoffgruppe wirklich atomistisch:

$$H . O . \overset{IV}{C}O . CH^3 \quad \text{und} \quad C^6H^5 . \overset{V}{N}H^3 . Cl.$$

Berzelius sah eben deshalb in den Paarungsformeln einen sehr grossen Gewinn für die Wissenschaft, weil die damit beabsichtigte Abscheidung des chemisch thätigen Bestandtheils von dem chemisch ganz unwirksamen (dem sogenannten Paarling) einen viel tieferen Einblick in die innere Lagerung der Atome, als früher das blosse Abscheiden der Radikale, ermöglichte. Wir rühmen uns, den allgemeinen Gesetzen der Lagerung näher auf die Spur gelangt zu sein, und sprechen überall von aneinander gebundenen Atomen, statt wie früher von aneinander geworfenen Molekülen. Wie jetzt C^6H^5 und Cl an NH^3, so waren früher $C^{12}\mathbf{H}^4$ und $\mathbf{Cl}$ an $\mathbf{N}\mathbf{H}^4$ beide in ganz derselben Weise gelagert. Der Unterschied betraf nur die ganz verschiedene chemische (oder, wie man noch sagen dürfte, electrochemische) Wirkungsart der beiden Membra. Ich glaube, es wird auch jetzt kaum behauptet werden, dass im Anilinchloride C^6H^5 und Cl in derselben Weise chemisch wirken.

Der Name „Paarung" kann allerdings sehr gern vermieden werden. Der Begriff bleibt doch da.

Was zur Entwicklung von Berzelius' Paarungstheorie vor Allem beitrug, war eben die Platinbase Reiset's. Er gab dafür die Formel

$$Pt\mathbf{N}\mathbf{H}^2 . \mathbf{N}\mathbf{H}^4\mathbf{Cl}.$$

Halten wir auch hier das chemisch thätige Ammonium fest, so wird diese Formel nach den Gesetzen der Atomigkeit verändert:

$$\overset{I}{Pt} . \overset{V}{\mathbf{N}}\mathbf{H}^3 . \overset{V}{\mathbf{N}}\mathbf{H}^3 . \mathbf{Cl}$$

oder mit aufgelösten Atomen:

$$\begin{matrix} & \overset{V}{N}H^3 & \overset{V}{N}H^3 . Cl. \\ \overset{II}{Pt} & NH^3 & .NH^3 . Cl. \end{matrix}$$

Wenn wir noch jetzt von einer Paarungstheorie sprechen hören wollen, so liesse sich sagen: sie liegt in dieser Formel für die erste Base Reiset's vollständig eingeschlossen.

Gepaart können wir also Verbindungen mehratomiger Elemente nennen, die chemisch als gemeinschaftliches Ganzes wirken.

$\overset{IV}{Co}.\overset{IV}{Co}$, $\overset{IV}{Pt}.\overset{IV}{Pt}$, $\overset{IV}{C}.\overset{VI}{S}$, $\overset{IV}{C}.\overset{IV}{C}$, $\overset{IV}{C}.\overset{IV}{C}.\overset{IV}{C}$ u. s. w. sind Beispiele dieser im weiteren Sinne des Wortes gepaarten Körper. $CH^3.Cl$ verhält sich als eine gewöhnliche Chlorverbindung. Wenn sich CH^3 mit CH^3 verbindet, so sagen wir, es entsteht eine Aethylverbindung, worin nicht C sondern C^2 die Grundlage ist.

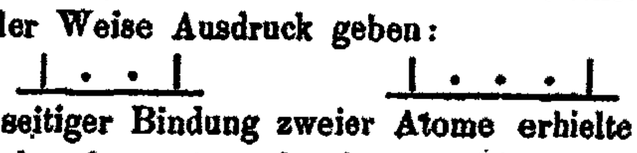
Dass übrigens auch hier die Unterschiede nur relativ sind, liegt in der Natur der Sache selbst So bildet z. B. der dreiatomige Stickstoff einen natürlichen Uebergang zwischen dem entschieden als Radical wirkenden einatomigen Cl und dem mit H und O vor anderen radikalbildenden fünfatomigen Stickstoff.

Um mit den Gesetzen der Paarung, in dieser Weise aufgefasst, einigermaassen in's Reine zu kommen, können wir nicht umhin, den Wechsel des Atomwerthes damit in nächsten Zusammenhang zu stellen, gleichwie umgekehrt beim Läugnen der Möglichkeit eines solchen auch die Annahme der fraglichen Bindung bei vielen Elementen von vornherein unmöglich wird.

Es zeigt uns die Erfahrung, dass in den beiden Hauptgruppen der Elemente, des Wasserstoffs und des Sauerstoffs, die Steigerung des Atomwerthes regelmässig nach geraden Zahlen vor sich geht, wie in $\overset{I}{Cl}$, $\overset{III}{Cl}$, $\overset{V}{Cl}$, $\overset{VII}{Cl}$, in $\overset{III}{N}$ und $\overset{V}{N}$, $\overset{II}{C}$ und $\overset{IV}{C}$, $\overset{II}{S}$, $\overset{IV}{S}$ und $\overset{VI}{S}$, $\overset{II}{Pt}$ und $\overset{IV}{Pt}$, $\overset{II}{Co}$ und $\overset{IV}{Co}$ u. s. w.

Es wird schon durch das Vorhandensein dieses regelmässigen Wechsels an sich sehr wahrscheinlich, dass die Angriffspunkte z. B. eines zwei- oder dreiatomigen Elementes nicht ganz einerlei Art sein können, wie diejenigen, welche beim Erheben zur Vier- und Fünfatomigkeit von Neuem thätig werden.

Man könnte diese letzteren, rücksichtlich der unabweisbaren Erfahrung, dass die Elemente überhaupt nur auf den niederen Verbindungsstufen als Radikale wirken, extraradikale Angriffspunkte nennen und, z. B. für Kohlenstoff und Stickstoff, der Atomigkeit in folgender Weise Ausdruck geben:



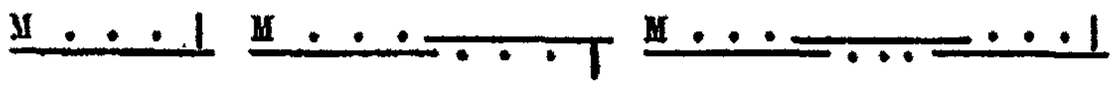
Bei gegenseitiger Bindung zweier Atome erhielte der als Ganzes wirkende Complex den entsprechenden graphischen Ausdruck:

Denken wir uns in derselben Weise drei oder mehrere Atome aneinander gereiht, so erhalten wir überall, nach dieser Bezeichnungsweise, die extraradikalen oder die dem vier- oder fünfatomigen Elemente angehörenden Angriffspunkte nach aussen wirkend.

Wir nennen die, allem Anscheine nach, nach diesem Schema gebauten Kohlenstoffverbindungen, wie $H.CH^2.H$, $H.CH^2.CH^2.H$, $H.CH^2.CH^2.CH^2.H$ u. s. w., die vor anderen normalen.

Natürlich kann uns nur die Erfahrung lehren, ob und in wie fern jedes besondere Element fähig ist, in dieser Weise, so zu sagen, zu polymerisiren. Bei den meisten vieratomigen scheint also die Bindung bei zwei Atomen stehen zu bleiben, und übrigens bisweilen mit besonderer Leichtigkeit, wie bei Fe, Co, Rh, bisweilen mehr oder minder schwierig, wie bei Pb, Sn, Mn, Pt u. s. w., vor sich zu gehen. Bei keinem Elemente macht sich dieses Vermögen, sich selbst zu binden, so unbeschränkt geltend wie beim Kohlenstoff.

Bei anderen Grundstoffen, wie beim fünfatomigen Stickstoff, wovon eigentlich hier die Rede ist, scheint diese Fähigkeit gewissen äusseren Bedingungen unterworfen zu sein. Mit wenigstens äusserst seltenen Ausnahmen scheint sie nämlich hier das Gebundensein des Elementes an ein gewissermaassen als Grundlage des Ganzen dienendes Metall vorauszusetzen. Die Metallammoniake, mit dem allgemeinen graphischen Ausdrucke:



wären also die einzigen sicher bekannten Beispiele dieser Art Stickstoffcomplexe.

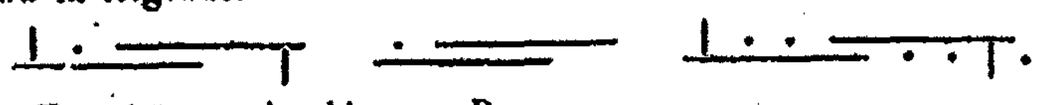
Ist das Metall durch ein organisches Radikal, d. h. durch Kohlenstoff, vertreten, so scheint sich das Ammoniak nie zu verdoppeln. Es entstehen nur einfache Ammoniakverbindungen, welche dagegen bei den Metallen weniger normal zu sein scheinen. Auch ist bemerkenswerth, dass bei den Metallammoniaken bei weitem schwieriger das nach Aussen wirkende Ammonium in frei wirkendes dreiatomiges Ammoniak sich überführen lässt. Die, meines Wissens, wenigen Beispiele hiervon sind uns durch Cleve bekannt geworden (vgl. die Correspondenz).

Die besondere Bedeutung des Metalles als erste Grundlage des ganzen positiven Complexes tritt auch darin sehr deutlich hervor, dass augenscheinlich die Beschaffenheit des Metalles nicht nur über den mehr oder minder festen Zusammenhang des ganzen Complexes (vgl. z. B. einerseits Pt, Co, andererseits Ag, Cu, Zn, Ni), sondern auch über die höchste Zahl von Stickstoffatomen, die sich gelegentlich binden können und in der Regel binden, entscheidet; vgl. z. B. Cu und Pt, bei denen höchstens zwei Stickstoffatome einander binden, Ni,

Co, Jr, Rh, die in der Regel zur gegenseitigen Bindung dreier Stickstoffatome anregen, wie in

$$Pt\begin{matrix}NH^3.NH^3.Cl\\NH^3.NH^3.Cl\end{matrix} \qquad Co\begin{matrix}NH^3.NH^3.NH^3.Cl\\NH^3.NH^3.NH^3.Cl.\end{matrix}$$

Dass mittlerweile auch die, unserer Anschauungsweise nach, intraradikalen Angriffspunkte bei dieser Art gegenseitigen Bindung thätig sein können, folgt schon daraus, dass gewisse Elemente schon auf der niedrigsten Verbindungsstufe mit zwei oder mehreren gemeinschaftlich wirkenden Atomen auftreten können. wie nach der gewöhnlichen Auffassung $\overset{II}{Hg}.\overset{II}{Hg}$ im Quecksilberchlorür, wie der Schwefel in den Polysulfiden der Radikale und in den Polythionsäuren u. s. w. Die doppelte Bindung des Kohlenstoffs in der aromatischen Reihe, des dreiatomigen Stickstoffs im Azobenzide und verwandten Körpern, des drei- und fünfatomigen Stickstoffs im Azoxybenzide, so wie, meiner Auffassung nach, des Chlors in den Haloiddoppelsalzen und des fünfatomigen Stickstoffs in den Cyan- und Nitroxyldoppelsalzen, wären also Beispiele dieser gewissermaassen abweichenden aber gewiss nicht seltenen Bindungsart, und graphisch etwa in folgender Weise auszudrücken:

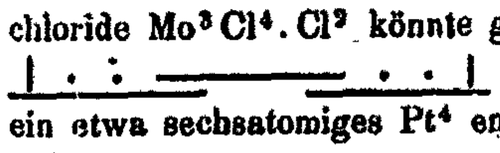
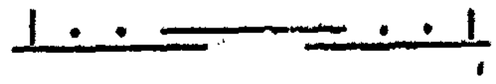


Es gehörten also hierzu z. B.:

$$\begin{matrix}K.NC.NC\\K.NC.NC\end{matrix}Pt \quad \text{und} \quad \begin{matrix}K^2.NC.NC.NC\\K^2.NC.NC.NC\end{matrix}Co$$

$$\begin{matrix}K.O.NO.NO.O\\K.O.NO.NO.O\end{matrix}Pt \quad \text{und} \quad \begin{matrix}K^2.O^2.NO.NO.NO.O\\K^2.O^2.NO.NO.NO.O\end{matrix}Co \quad \text{u. s. w.}$$

Es folgt von selbst, dass es bei Combinationen dieser Art öfters sehr schwierig sein muss, über die nähere Art der Bindung mit einiger Sicherheit zu entscheiden, weil nicht selten die Möglichkeit vorliegt, statt der doppelten oder einfachen Bindung niedere Verbindungswerthe anzunehmen. Z. B. das Trimolybdän in Chloromolybdänchloride $Mo^3Cl^4.Cl^2$ könnte graphisch entweder

 oder  ,

ein etwa sechsatomiges Pt^4 entweder

 oder u. s. w.

gezeichnet werden. Wir wissen, wie im organischen Gebiete derartige, schwierig zu entscheidende Fragen wiederholt vorkommen (z. B. die Fumarsäure, die Zimmtsäure u. s. f.).

Hiermit hängt auch zusammen, dass zuweilen auch bei einfacher Bindung die intraradikalen Angriffspunkte thätig sein können. Dass dies bei den Kohlenstoffradikalen häufig eintrifft, ist hinreichend bekannt. Die zahlreichen sogenannten Isokörper sind davon Beispiele. Dass die Kohlenstoffradikale ebenso, um so zu sagen, in's Innere des

Ammoniaks eintreten können, ist ebenfalls mehr als hinreichend bewiesen. Ob in ähnlicher Weise auch Stickstoff, fünfatomig wirkend, Stickstoff binden kann, ist dagegen sehr zweifelhaft.

Es wird uns hier nöthig, unsere sogenannten extraradikalen Angriffspunkte, und zwar auch hier zunächst rücksichtlich des Kohlenstoffs und Stickstoffs, in Bezug auf ihre möglicherweise verschiedene Wirkungsart mit einander zu vergleichen.

$H.OH^2.H$ entsteht leicht und ist sehr beständig, ebenso $H.CH^2.CH^2.H$ u. s. w. Die chlorhaltigen Körper $H.CH^2.Cl$ und $H.CH^2.CH^2.Cl$ u. s. w. sind ziemlich schwer durch doppelten Austausch zersetzbar, aber verhalten sich doch in jeder Hinsicht als Chlorverbindungen selbstständiger Radikale CH^3 und C^2H^5.

Der Stickstoffwasserstoff $H.NH^3.H$, um die höheren Complexe nicht zu nennen, existirt nicht. Im Körper $H.NH^3.Cl$ zeigt NH^4 so entschieden die Eigenschaften eines Radikals, dass es darin mit den wahren Alkalimetallen wetteifert. Man könnte diese Thatsachen auch so ausdrücken: wie überhaupt bei den mehratomigen radikalbildenden Elementen verhalten sich die extraradikalen Angriffspunkte electrochemisch verschieden, aber beim Stickstoff bei weitem mehr als beim Kohlenstoff.

Es scheint mir hiervon eine natürliche Folge zu sein, dass, während das Methyl ganz normal den Wasserstoff im Methyl CH^3 oder im Methylen CH^2 vertritt, ein Vertreten von Wasserstoff des Ammoniaks NH^3 oder Ammoniums NH^4 durch Ammonium von vornherein unmöglich sein muss. Der fünfte Angriffspunkt des fünfatomigen mit Wasserstoff verbundenen Stickstoffs nimmt eine entschieden negative Stellung ein.

Ich sehe hierin das eigentlich Fehlerhafte in den vielen älteren Formeln für die erste Base Reiset's, nach welchen Ammonium als Substituent für Wasserstoff in Ammonium angenommen wird, wie z. B. der lange Zeit ziemlich allgemein angenommenen nach Kolbe:

$$\left.\begin{matrix} H^3 \\ H^4 N \\ Pt \end{matrix}\right\} N.Cl.$$

Die Gerhardt'sche Substitutionsformel $\left.\begin{matrix} H^5 \\ Pt \end{matrix}\right\} N^2, HCl$ war vom typischen Standpunkte aus ganz empirisch aufgefasst und hatte mit der inneren Lagerung der Atome gar nichts zu schaffen.

Claus' Formel $2NH^3.PtCl$, die auch viel Anklang fand, war, als rein empirische Formel genommen, jedenfalls die einfachste, aber wurde fehlerhaft, sobald sie als rationelle Paarungsformel auftreten sollte. Sie litt an der gar zu oft vorkommenden unklaren Auffassung des Paarungsbegriffes, der ganze Ammoniakgehalt war chemisch unthätiger Paarling.

Die Formeln, die seit der Ausbildung der streng atomistischen Auffassung vorgeschlagen worden sind, sind meistens in derselben Weise fehlerhaft, wie, nach dem soeben angeführten, die älteren Substitutionsformeln. So schreiben z. B. Frankland (Lecture Notes for chemical Students) und H. L. Buff (Lehrbuch):

$$Pt\begin{matrix} NH^2\,(NH^4)\,Cl \\ NH^2\,(NH^4)\,Cl \end{matrix}:$$

Ammonium substituirt Wasserstoff in Ammonium; Platin und Chlor sind an dasselbe Stickstoffatom gebunden.

Richtiger ist allerdings die Formel, welche neuerdings Kolbe gegeben hat (Journ. f. pr. Ch. 1870, 220) oder

$$Pt\left\{\begin{matrix} H^3N \\ H^3N \end{matrix}\right]\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}N^2Cl^2,$$

wonach „das Radikal $Pt\begin{matrix} H^3N \\ H^3N \end{matrix}$ die Stelle von zwei Wasserstoffatomen in einem Diammoniumdichlorid einnimmt.“ Ich sehe aber keinen Grund ein, diese typischen Substitutionsformeln den wahren Lagerungsformeln vorzuziehen. Jedenfalls geben sie eine sehr unklare Vorstellung von der möglicherweise gedachten Lagerung, abgesehen davon, dass sie unnöthig viel Raum in Anspruch nehmen. Aehnlich geschriebene Formeln für die Kobaltbasen, sogar für die einfachen (wenn ich's recht verstehe, als Dichlorid eines Tetrammoniums) wären atomistisch fast unbegreiflich.

Beiläufig gesagt, geben auch die oben genannten Verfasser für die Kobaltbasen keine atomistische Formel. Es ist auch von Odling, zu dessen Ansichten wir jetzt übergehen, auf diese Körper keine Rücksicht genommen.

Wie schon bemerkt ist, kommen die von Odling vorgeschlagenen Formeln den meinigen am nächsten und fallen damit gewissermaassen zusammen. Es werden nämlich die Ammoniakbasen mit dem Aethylen verglichen und somit auch die Grundprincipien, die ich oben entwickelt habe, wenigstens der Hauptsache nach als richtig anerkannt.

Ich erlaube mir, doch einige beiläufige Bemerkungen gelegentlich der näheren Entwicklung der Odling'schen Auffassung beizufügen.

Der Vergleich zwischen $H^2N.H^3N$ oder $H^5.N$ als „einwerthiges Radikal Ammonamidogen“ mit dem einwerthigen Radikale Methylenmethyl oder Aethyl $H^3C.H^2C$ oder H^5C^2 kann sehr leicht zu ganz irrigen Vorstellungen führen. Als einwerthiges Radikal in demselben Sinne wie H^5C^2 wirkt H^5N^2 jedenfalls nicht. $H^3N.NH^3$ entspricht $H^2C.CH^2$. Weiter zu gehen ist überflüssig, weil die in beiden Fällen noch übrigen zwei Atomeinheiten ganz verschieden wirken. Uebrigens ist bemerkenswerth, dass der Verfasser, obgleich er im

Anfange zu beweisen sucht, dass man nicht umhin kann, Chlorammonium für NH^4Cl anzusehen, und nicht für NH^3HCl, doch überall, wo von dem verdoppelten Ammoniake die Rede ist, den chemisch wirksamen Stickstoff dreiatomig annimmt, während doch eben hier die Fünfatomigkeit so entschieden hervortritt, dass die Alkalien fast nie das Ammoniak, sondern das Ammoniumoxydhydrat abscheiden. Typische Rücksichten brauchten nicht dazu Anlass zu geben, weil doch in H^5N^2 ein unbedingt fünfatomiger Stickstoff angenommen wird.

Endlich kann ich nicht umhin zu bemerken, dass, wie es mir scheint, der Verfasser nicht mit genügender Schärfe den ersten Grundsatz der atomistischen Auffassung, d. h. die thatsächlich gegebenen Verbindungswerthe, festhält. So lässt sich beim ersten Blicke kaum verkennen, dass die unter dem Namen Ammondiplatinamine angeführten Verbindungen in keiner Weise Diplatinverbindungen sein können. Die angeführten Körper sind achtatomig. Das Diplatin kann höchstens sechsatomig angenommen werden, so lange wir noch keinen Anlass haben, das einfach wirkende Platin mehr als vieratomig anzunehmen.

In Bezug auf die experimentellen Belege wäre es wünschenswerth, dass nicht, wie es aus der geschichtlichen Einleitung erhellt, die in Schweden gemachten Untersuchungen ganz unbekannt geblieben wären, was um so mehr bemerkenswerth ist, weil die wichtigsten von den in jeder Hinsicht beachtenswerthen Abhandlungen von Cleve, d. h. über die erste Base Reiset's und die Gros'sche Basis, in den Jahresberichten (1867, 321) und z. B. Bull. Soc. Chim. (VII, 12) im Auszuge zu lesen ist. Ueber die jedenfalls schon lange bekannte „einfachste der Platinsalmiakverbindungen" werden Cleve's neueste Untersuchungen näheren Aufschluss geben. Schade, dass es nicht bestimmter angegeben wird, welche der Isomeren bei directer Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür erhalten worden ist.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen gehe ich zur etwas näheren Besprechung der Platinbasen über.

Als ich in meiner oben citirten Arbeit meine theoretische Auffassung von den Metallbasen überhaupt an besonderen, mehr verwickelten Fällen zu prüfen hatte, wählte ich meine Beispiele aus Cleve's soeben besprochenen Untersuchungen, weil sie mir eingehender und vollständiger als irgend eine andere über die zunächst wichtigen, rein thatsächlichen Verhältnisse Aufschluss zu geben schienen. Von besonderem Interesse waren mir dabei die vielen $\overset{IV}{Pt}$-Verbindungen, welche die augenfälligsten Beweise für den Einfluss des Platzes abgaben, den die Cl-, OH- und Säureatome im Complexe einnehmen, wie z. B. das mit Chlorbarium nicht fällbare Sulfatodiamminchlorid:

$$Pt^2.4NH^3.O^2.\overset{\cdots}{S^2}.Cl.H$$

oder meiner Auffassung nach:

$$Pt\begin{matrix} O \\ a.a \\ a.a.Cl \\ O.H \end{matrix}\Big\}SO^2$$

Auch suchte ich die merkwürdigen und zwar als ganz normal gerechneten Pyridinverbindungen von Anderson (Ann. XCVI. 199) die mir ganz besonders meine Auffassung zu bestätigen schienen, atomistisch zu formuliren. Ich schrieb also das salzsaure Platoso- und Platinopyridin statt

$$C^{10}H^4PtN, HCl \quad \text{und} \quad C^{10}H^3PtN, 2HCl:$$

$$^{II}Pt\begin{matrix} N(\overset{III}{C^5H^5}).Cl \\ N(C^5H^5).Cl \end{matrix} \quad \text{und} \quad ^{IV}Pt\begin{matrix} Cl \\ N(C^5H^5).Cl \\ N(C^5H^5).Cl \\ Cl \end{matrix}$$

Es ist hier ein dreiatomiges Radikal an unbedingt fünfatomigen Stickstoff gebunden.

Für jetzt führe ich noch einige von Alters her bekannte Verbindungen an, und zwar eben diejenigen, welche Odling als „Ammondiplatinverbindungen" aufstellt, nämlich Hadow's Chlorid, das Nitrochlorid von Raewski und das Nitrat von Gerhardt, oder nach Odling:

1) $Cl^2O\overset{IV}{Pt^2}(H^5N^2)^4.4HCl$,
2) $Cl^2OPt^2(H^5N^2)^4.4H(NO^3).Ag$,
3) $(NO^3)^2OPt^2(H^5N^2)^4.4H(NO^3).Ag$.

Aus Cleve's Untersuchungen wissen wir, dass auch das Hadowsche Chlorid Ag enthält. Wir schreiben also ohne Bedenken ($a = NH^3$):

$$\begin{matrix} 1) \\ Cl \\ ^{IV}Pt\begin{matrix} a.a.Cl \\ a.a.Cl \end{matrix} \\ O.H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} 2) \\ Cl \\ Pt\begin{matrix} a.a.O.NO^2 \\ a.a.O.NO^2 \end{matrix} \\ O.H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} 3) \\ O.NO^2 \\ Pt\begin{matrix} a.a.O.NO^2 \\ a.a.O.NO^2 \end{matrix} \\ O.H \end{matrix}$$

Raewski's Salz giebt z. B. nach Cleve mit HCl das gewöhnliche Gros'sche Chlorid. Die wahren Diplatinverbindungen hat uns Cleve später kennen gelehrt (s. die Correspondenz).

Ich möchte endlich als sehr einleuchtende Beispiele meiner Auffassung die Doppelsalze von Buckton, z. B. $PtH^6N^2Cl + CuCl$, (Jahresb. 1852, 426) und von Thomsen (1868, 278) atomistisch formulirt anführen.

Thomsen giebt die Formeln:

$CuCl, NH^3HCl, NH^2Pt$ und $PtCl, NH^3HCl, NH^2Cu$.

Sie wären in meiner Weise geschrieben:

$$Pt\begin{matrix} a.a.Cl.Cl \\ a.a.Cl.Cl \end{matrix}Cu \quad \text{und} \quad Cu\begin{matrix} a.a.Cl.Cl \\ a.a.Cl.Cl \end{matrix}Pt.$$

Stickstoff an Stickstoff und Chlor an Chlor gepaart, vermitteln in beiden Fällen den Zusammenhang des Ganzen, aber, wie es die Formeln zeigen, in umgekehrter Ordnung. Beide sind ganz normale Haloiddoppelsalze verschiedener Metallammoniakbasen.

Was endlich die Nomenclatur dieser sämmtlichen Basen betrifft, möchte ich meinen früher gemachten Vorschlag hier kurz wiederholen.

Die Basen entstehen, obiger Auffassung gemäss, ohne Ausnahme, indem sich z. B. in den Metallchloriden 1, 2 oder 3 NH^3, so zu sagen, zwischen dem Metalle und dem Haloide einschieben. Man könnte also am einfachsten die neu entstandenen Basen Mono-, Di- oder Triammoniake nennen. Der Kürze wegen möchte aber der schon seit lange hier und dort benutzte Name Ammin statt Ammoniak zweckmässiger sein. Die Vorsilbe Di-, Tri- u. s. w. (Mono- für NH^3 braucht nicht besonders genannt zu werden) bezeichnete dann nicht die ganze Menge der im Complexe eingehenden Ammoniakatome, sondern einfach die Zahl der an einander gereihten Ammoniake. Das übrige folgt von selbst aus der bekannten Sättigungscapacität des Metalles, besonders wenn es sich wirklich bestätigt, was die bis jetzt gewonnene Erfahrung unzweideutig zu zeigen scheint, dass den extraradikalen Angriffspunkten der Metalle ein für allemal die Fähigkeit abgeht, den Stickstoff des Ammoniaks zu binden.

Das fortwährend doppelte m in der Endsilbe Ammin wäre von besonderem Nutzen, um Verwechselung mit den organischen Aminen und Diaminen (von Amid NH^2), wie Aethylamin, Dithylendiamin u. s. w. vorzubeugen.

Uebrigens hindert natürlich Nichts, für das Mono-, Di- und Triammoniak statt der vollständig ausgeführten Lagerungsformel NH^3, $NH^3 . NH^3$, $NH^3 . NH^3 . NH^3$ die rein empirischen Ausdrücke NH^3, N^2H^6, N^3H^9 zu benutzen.

Es wären also z. B.

$AuNH^3 . Cl$ das Chlorid von Aurosammin,*)

$Cu\begin{matrix} NH^3 . NH^3 . Cl \\ NH^3 . NH^3 . Cl \end{matrix}$ oder $Cu\begin{matrix} N^2H^6 . Cl \\ N^2H^6 . Cl \end{matrix}$ von Cupridiammin,

$Co\begin{matrix} NH^3 . NH^3 . NH^3 . Cl \\ NH^3 . NH^3 . NH^3 . Cl \end{matrix}$ oder $Co\begin{matrix} N^3H^9 . Cl \\ N^3H^9 . Cl \end{matrix}$ von Kobaltotriammin.

Mit besonderer Berücksichtigung von Cleve's Untersuchungen wollen wir als sehr belehrende Beispiele etwas vollständiger die ganze Reihe von Platinbasen (als Chloride) anführen.

A) von Platosen $\overset{II}{Pt}$

1) Platodiammin: $\overset{II}{Pt}\begin{matrix} NH^3 . NH^3 , Cl \\ NH^3 . NH^3 . Cl \end{matrix}$, Reiset's erste Basis,

*) Z. N. Das Chlorid bildet silberglänzende, weisse Schuppen.

2) Platosammin: $\begin{matrix}{}^{II}NH^3.Cl\\ Pt\,NH^3.Cl\end{matrix}$, Reiset's zweite Basis,

3) Platosamidiammin: $\begin{matrix}{}^{II}Cl\\ Pt\,NH^3.NH^3.Cl\end{matrix}$ *)

B) von Platinicum $\overset{II}{Pt}$

4) Platindiammin, Gros' Basis,

5) Platinammin, Gerhardt's Basis,

6) Platinsemidiammin:

$$\begin{matrix}Cl\\ {}^{IV}NH^3.NH^3.Cl\\ Pt\,NH^3.NH^3.Cl\\ Cl\end{matrix}\qquad \begin{matrix}Cl\\ {}^{IV}NH^3.Cl\\ Pt\,NH^3.Cl\\ Cl\end{matrix}\qquad \begin{matrix}Cl\\ {}^{IV}Cl\\ Pt\,NH^3.NH^3.Cl\\ Cl\end{matrix}$$

C) von Diplatin $\overset{VI}{Pt}$

7) Diplatindiamin:

$$\begin{matrix}Cl\\ {}^{IV}NH^3.NH^3.Cl\\ Pt\,NH^3.NH^3.Cl\\ {}^{IV}NH^3.NH^3.Cl\\ Pt\,NH^3.NH^3.Cl\\ Cl\end{matrix}$$

Es kam mir vor, als ich mit den Ergebnissen von Cleve's Untersuchungen bekannt wurde, es möchten, wenn diese Auffassung richtig wäre, noch drei (oder vier) Platinbasen darzustellen sein, nämlich Platosemiammin, Platinsemiammin und Diplatinammin (vielleicht auch eines Monodiammins):

$$\begin{matrix}{}^{II}Cl\\ Pt\,a.Cl\end{matrix},\qquad \begin{matrix}Cl\\ {}^{IV}Cl\\ Pt\,a.Cl\\ Cl\end{matrix}\quad \text{und}\quad \begin{matrix}Cl\\ a.Cl\\ {}^{VI}a.Cl\\ Pt\,a.Cl\\ a.Cl\\ Cl\end{matrix}\qquad \begin{matrix}Cl\\ a.Cl\\ {}^{VI}a.a.Cl\\ Pt\,a.a.Cl\\ a.Cl\\ Cl\end{matrix}$$

Doch sind jedenfalls die Formeln für die hier, der Kürze wegen, sogenannten Semiammine, zum Theil noch nicht endgültig festgestellt. Von Cleve in Angriff genommene Versuche zur Darstellung der letztgenannten Basen scheinen eine Andeutung davon zu geben, dass vielleicht die Formel 3) verdoppelt werden muss. Verbindungen eines

*) Von grossem Interesse ist das, wie es scheint, vollkommen übereinstimmende übereinstimmende Verhalten des Platines zum Phosphor, wenn auch natürlich hier das allein wirklich basische PR^3 angewandt werden muss. Von den Verbindungen Cahour's und Gal's (compt. rend. 70 : 897) ist ohne Frage die in Wasser lösliche: $Pt\begin{matrix}PR^3.PR^3.Cl\\ PR^3.PR^3.Cl\end{matrix}$, die daraus entstehende unlösliche, weisse: $Pt\begin{matrix}PR^3.Cl\\ PR^3.Cl\end{matrix}$, und die die direct erhaltene, unlösliche, gelbe, wahrscheinlich: $Pt\begin{matrix}PR^3.PR^3\ Cl\\ Cl\end{matrix}$ Die Vorliebe zur Bildung von Diamminen (resp. Diphosphamminen) tritt auch hier sehr deutlich hervor.

vieratomigen Diplatins (oder Diplatosams) $\overset{IV}{Pt}(Pt{=}\overset{IV}{Pt})$, sowie die Existenz davon abgeleiteter noch mehr complicirter Verbindungen (z. B. von Pt^4), wären auch theoretisch gar nicht unwahrscheinlich. Die auffallende Aehnlichkeit der Verbindungsgesetze des Platins mit denjenigen des Kohlenstoffs tritt immer deutlicher zu Tage.

In Bezug auf die Kobaltbasen, worüber ich nächstens ausführlicher berichten zu können hoffe, muss ich mich für jetzt, wegen des schon gar zu viel in Anspruch genommenen Raumes, auf einige kurz gefasste Bemerkungen beschränken.

Um meine allgemeine Auffassung der Metallbasen zu bestätigen, waren mir diese Körper ihrer complicirten Zusammenstellung wegen von Anfang an besonders wichtig.

Ich glaubte (Ch. d. Jetztzeit S. 294), das Luteokobaltiak müsste sich wegen der sehr leichten Entstehung des Dikobaltins unmittelbar aus dem Kobaltotriammoniake bei Einwirkung von Jod bilden, nach der Formel:

$$\begin{matrix} \overset{II}{Co}\begin{matrix} a.a.a.O \\ a.a.a.O \end{matrix} SO^2 \\ \overset{II}{Co}\begin{matrix} a.a.a.O \\ a.a.a.O \end{matrix} SO^2 \end{matrix} + J^2 = \left\{ \begin{matrix} \overset{J}{\overset{IV}{Co}}\begin{matrix} a.a.a.O \\ a.a.a.O \end{matrix} SO^2 \\ \overset{IV}{Co}\begin{matrix} a.a.a.O \\ a.a.a.O \end{matrix} SO^2 \\ J \end{matrix} \right.$$

Diese Methode möchte auch von allen zur Darstellung der Kobaltinbasen bis jetzt vorgeschlagenen die ohne Frage einfachste und ergiebigste sein. In einer halben Stunde lassen sich beliebige Mengen der Salze darstellen, wenn man auch immer am vortheilhaftesten in kleineren Portionen arbeitet. Die ammoniakalische Lösung der Kobaltsulfates wird mit Jod (Co:J) eine Zeitlang erhitzt. Das gelbe Dikobaltitriamminjodosulfat wird als sehr schwer löslich ohne Schwierigkeit von dem gleichzeitig entstehenden, in Ammoniak äusserst leicht löslichen, rothen Dikobaltinditriammin- (Roseo-) jodosulfat abgeschieden.

In Bezug auf die verschiedenen Derivate dieser gemischten Salze bemerke ich für jetzt nur die grosse Beständigkeit des allerdings vorzüglich normalen Luteo- oder, wie ich jetzt am meisten geneigt bin anzunehmen, reinen Triammin- (statt Monoditriammin-) complexes. Wird z. B. das Jodosulfat mit Chlor behandelt, so wird das combinirte Ammoniak nicht zerstört, auch nicht das Jod einfach abgeschieden, sondern, wie bei Gegenwart von wahren Alkalien, zum Theil in oxydirtem Zustande fortwährend gebunden. Die Untersuchung wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Lund, 5. Januar 1871.

17. Lothar Meyer: Ueber den Isomorphismus des Natronsalpeters mit dem Kalkspathe.

(Eingegangen am 16. Januar.)

Bekanntlich stimmt die Krystallform des Natriumnitrates $NaNO_3$ sehr nahe überein mit der des Kalkspathes $CaCO_3$ und der mit demselben isomorphen Carbonate. Da auch die Molekularvolumina dieser Verbindungen nahezu gleich sind, und ihre Zusammensetzung in der jetzt üblichen unitaren Schreibweise eine gleiche Anzahl von Atomen in der Molekel aufweiset, so hat man, im Gegensatze zur älteren Anschauung, in neuerer Zeit diese Verbindungen als wirklich isomorph erkannt. (Vergl. besonders H. Kopp, Ann. Chem. Pharm. 1863, Bd. 125, S. 373.) Die Richtigkeit dieser Auffassung lässt sich leicht durch einen einfachen, meines Wissens noch nicht beschriebenen Versuch darthun.

Hängt man in eine, in mässiger Wärme gesättigte Auflösung von Natronsalpeter, ein rhomboëdrisches Spaltungsstück von Kalkspath, dessen Oberfläche man durch Anätzen mit verdünnter Salpetersäure gereinigt hat, so wächst dieser Kalkspathkrystall ganz ebenso, wie etwa ein Chromalaunkrystall wächst in einer Auflösung von gewöhnlichem Alaun. Der Kern des gebildeten Krystalles besteht aus Kalkspath, dem sich der Natronsalpeter mit vollkommenem Parallelismus aller Flächen und Kanten auflagert, so dass es durchaus den Anschein hat, als wüchse der Krystall in der Lösung seiner eigenen Substanz.

Voraussichtlich wird sich dasselbe Verfahren allgemein anwenden lassen zur Entscheidung der Frage, ob die Gleichheit der Krystallform einer löslichen und einer unlöslichen Verbindung auf wirklichem oder nur scheinbarem Isomorphismus beruht.

Dass wir aus dem wirklichem Isomorphismus von $NaNO_3$ und $CaCO_3$ (oder vielleicht $Na_2N_2O_6$ und $Ca_2C_2O_6$) nicht etwa ohne weiteres einen Isomorphismus von Ca mit Na und C mit N zu erschliessen berechtigt sind, versteht sich nach den Untersuchungen von Marignac über den Isomorphismus der Titan-, Niob- und Wolframverbindungen*) wohl von selbst.

Carlsruhe, den 13. Januar 1871.

Correspondenz.

18. B. Tollens, aus Göttingen, Anfang Januar 1871.

Nach getroffener Verabredung gebe ich im Folgenden eine gedrängte Uebersicht über die im Jahre 1870 aus dem Universitäts-Laboratorium in Göttingen hervorgegangenen Arbeiten, welche theils

*) Compt. rend. Jan. 30. 1865; s. a. Jahresber. 1865, S. 206.

nur in Dissertationen, theils in der „Zeitschrift für Chemie", theils in den „Annalen der Chemie und Pharmacie" veröffentlicht sind. Wie besprochen werde ich dann weiter nach Art der Correspondenzen aus Zürich, Turin, Lund, zwanglose Mittheilungen senden, sobald sich das Material dazu bietet, so dass auch die „Berichte" eine kurzgefasste Uebersicht über die hier erscheinenden Arbeiten bringen werde.

Bei den verschiedenartigen Mittheilungen, worunter manche vorläufige Notizen und somit Wiederholungen vorhanden, sehe ich von chronologischer Aufeinanderfolge derselben ab und bringe die heutige Uebersicht möglichst alphabetisch nach dem Namen der Autoren geordnet.

H. Carmichael (Zeitschrift für Chemie, neue Folge VI. 481) hat einen Filtrirapparat construirt, dessen Haupttheil, der sog. Filtrirknopf, ein der Brause einer Giesskanne ähnliches Instrument ist, welches ganz aus Glas oder mit aufgeschmolzener durchlöcherter Platinplatte construirt wird. Dieser mit einem Scheibchen Fltrirpapier bedeckte Knopf wird in den zu sammelnden Niederschlag gesenkt, er steht mit einem Rohr in Verbindung, welches in ein mit einer Glasplatte verschlossenes Becherglas führt, worin man durch Saugen einen luftverdünnten Raum erzeugt. Nach beendigtem Waschen glüht man das Papierscheibchen mit dem Niederschlage in einem Platinschälchen. Hieran schliesst Verf. einen einfachen Wärmeregulator für das Luftbad und einige Skolezit-Analysen.

A. Faust (Zeitschrift für Chemie, neue Folge VI. p. 297) theilt mit, dass durch Einwirkung von Chlor auf erhitztes Chlornaphtalin sich $C^{20}H^{7}Cl^{9}$ bildet.

R. Fittig (Annalen der Chemie und Pharmacie 153, 265)*) hat seine Untersuchungen über das Xylol des Steinkohlentheers ausführlich niedergelegt. Dieser früher für einen einfachen Kohlenwasserstoff gehaltene Körper ist ein Gemenge von 2 isomeren Dimethylbenzolen; dem durch Einführung von CH^3 in Toluol entstandenen Methyltoluol und dem aus dem Mesitylen erhaltenen Isoxylol. Bei der Oxydation liefert ersteres Terephtalsäure und letzteres Isophtalsäure, welche beide Säuren von Fittig aus Steinkohlentheeroxylol erhalten worden sind, und an den früher angewandten Bedingungen liegt es, dass nur die aus dem leicht oxydirbaren Methyltoluol entstehende Terephtalsäure bisher beobachtet worden war. Beim Behandeln des Xylols mit Salpetersäure oder Brom entstehen Substitutionsproducte, die zuerst krystallisirenden sind identisch mit den früher aus Isoxylol erhaltenen, während die leichter löslichen sich vom Methyltoluol ableiten.

*) Ich theile hier diejenigen Arbeiten Fittigs und seiner Schüler mit, welche noch von Göttingen datirt sind.

R. Fittig und P. Bieber (Ann. Chem. Pharm. 153. 358) haben aus Bittermandelöl und Chlorbutyryl eine der Zimmtsäure homologe Säure $C^{11}H^{12}O^2$, die Phenylangelikasäure erhalten, sie giebt beim Oxydiren Bittermandelöl und Benzoesäure.

H. Hübner und P. Alsberg (Zeitschrift für Chemie VI. 368 und Ann. Chem. Pharm. 156, 308). Man hat stillschweigend angenommen, dass die Wasserstoffatome im Benzol alle gleichwerthig sind, ohne dass dies jedoch *stricte* bewiesen wäre. Die Verf. haben, um diese Frage der Entscheidung näher zu bringen; die Methode angewandt, dieselbe Gruppe einmal direct in das Benzol einzuführen, ein anderes Mal jedoch den von ihr einzunehmenden Platz vorher durch ein anderes Element zu besetzen, sie dann einzuführen und endlich jenes zuerst eingetretene Element wieder zu entfernen. Es hat sich gezeigt, dass doch stets dasselbe Endproduct entsteht. Brombenzol giebt beim Nitriren das bekannte α Bromnitrobenzol und ein neues γ Bromnitrobenzol. Beide geben beim Amidiren und Entziehen des Broms dasselbe, mit dem aus Nitrobenzol dargestellten, identische Anilin, nachgewiesen besonders durch die Eigenschaften des bei 112° schmelzenden Acetanilids.

Ebenso erwies sich Benzolsulfhydrat aus Brombenzol durch Ueberführen in Sulfochlorid, Reduciren desselben mit Zinn und HCl und Entfernen des Broms erhalten, als identisch mit dem von Vogt aus Benzol direct durch Ueberführen in Sulfochlorid u. s. w. bereiteten.

H. Hübner und A. Guerout (Zeitschrift für Chemie VI. p. 455). Diese Untersuchung bestätigt die Existenz des Schwefelchlorides SCl^2, es bildet sich aus dem Chlorschwefel S^2Cl^2 durch Sättigen mit Chlor, wird aber durch Erhitzen zersetzt.

H. Hübner und C. Müller (Zeitschrift für Chemie p. 343 u. 480). Beim Untersuchen von nach Berthelot dargestelltem Dichlorhydrin fanden die Verff. die Beobachtung Ihres Correspondenten bestätigt, dass sich Destillationsmaxima zwischen 174 u. 177° und 184 und 186° herausstellen. Dichlorhydrin giebt mit Natrium in ätherischer Lösung Allylalkohol. Auch Epichlorhydrin ist in den Kreis der Untersuchung gezogen worden. Ferner haben die Verf. vergebens versucht, auf die von Berthelot angegebene Art Triacetin zu erhalten, stets bildete sich nur Diacetin.

H. Hübner u. L. H. Friedburg (Friedburg Inaugur. Dissert. Göttingen 1870). Es sind Einwendungen gemacht worden gegen die Reinheit der von Hübner vielfach angewandten Brombenzoesäure. F. hat die Einwirkung des Broms auf Benzoesäure neu untersucht und gefunden, dass sich ausser Benzoesäure keine andere Substanz neben der bei 153° schmelzenden Brombenzoesäure nachweisen lässt und dass, wie directe Versuche gezeigt haben, solche

Gemenge die von Richter für seine isomere Bromsalylsäure gefundenen Schmelzpunkte zeigen. Auch reinste Brombenzoesäure giebt mit Kali Salicylsäurespuren. Die beiden aus Brombenzoesäure entstehenden Nitrobrombenzoesäuren leiten sich also von einer Brombenzoesäure ab. Aus Benzamid entsteht mit Brom gewöhnliche Brombenzoesäure, aus Benzonitril dagegen Parabrombenzoesäure. Metabrombenzoesäure aus Anthranilsäure zu erzeugen, wollte nicht gelingen.

H. Hübner u. J. Upmann (Zeitschrift für Chemie VI. 291) haben einen Repräsentanten einer neuen Reihe organischer Säuren durch Einführung von SH in die Benzoesäure dargestellt. Thihydrobenzoesäure $C^6H^4SH.COOH$ entsteht, im Gegensatz zu Carius' Angabe nicht aus Chlorsalylsäure mit Schwefelkalium, indem die Chlorsalylsäure unverändert bleibt, wohl aber aus Sulfobenzoesäurechlorid mit Zinn und Salzsäure, sie bildet bei 243° schmelzende Krystalle und krystallinische Salze. Mit Brom bildet sich Dithiobenzoesäure $(C^6H^4.COOH)^2S^2$. Aus Brombenzoesäure entsteht auf anologe Weise Bromthihydrobenzoesäure oder da Brom den Ortho-Platz (der in der vorigen Thihydrobenzoesäure von SH eingenommen wird) besetzt hat, Metabromthihydrobenzoesäure.

H. Hübner u. Röters van Lennep (Lennep Inaug. Diss. Göttingen 1870) haben die vorige Untersuchung fortgesetzt und nach Beschreibung einer grossen Zahl bromsulfobenzoesaurer Salze die Thihydrobrombenzoesäure und ihre Salze näher geprüft, sie schmilzt bei 243°, sie giebt durch langes Behandeln mit Natriumamalgam eine mit der von Upmann beschriebenen isomere Thihydrobenzoesäure, mit Jod entsteht aus dem Natronsalz Dithiobrombenzoesäure.

H. Hübner u. O. Wallach (Annalen d. Chem. u. Pharm. 154. 293) beschreiben ihre Methode krystallisirtes Bromtoluol durch Behandeln des flüssigen mit Schwefelsäure zu erhalten. Es schmilzt bei 29°. Es giebt beim Nitriren und Amidiren Bromtoluidin und dies mit NaHg flüssiges Toluidin, isomer mit dem festen der Parareihe angehöriger Toluidin, welches letztere ja nicht entstehen kann, da die Stelle, welche in diesem die Amidogruppe einnimmt, hier durch Brom besetzt war. Dies flüssige Toluidin (Paratoluidin Rosenstiehl's) gehört der Metareihe an.

H. Hübner u. Fr. Müller (Zeitschrift für Chemie VI. p. 449) und H. Hübner u. J. Post (Zeitschrift für Chemie VI. 390. Inaug. Diss. Göttingen 1870). Die in diesen beiden Arbeiten ausgeführte Fortsetzung der von Hübner u. Wallach begonnenen Untersuchung der aus dem krystallisirten Bromtoluol entstehenden Sulfosäuren ergab, dass ausser dem schon beschriebenen noch zwei andere leichterlösliche bromtoluolsulfosaure Barytsalze entstehen, welche sich nur

durch mühsame fractionirte Krystallisationen trennen lassen. H. und P. haben eine grosse Reihe der betreffenden Salze dargestellt, sie unterscheiden sie als α, β und γ Salz. H. und M. haben die Sulfosäure untersucht, welche sich aus der hauptsächlich flüssigen Bromtoluol haltenden Mutterlauge des krystallisirten gebildet hatte, und eine grosse Zahl schön krystallisirender Verbindungen beschrieben, die wie es scheint, identisch mit den β Salzen Post's sind.

Aus den Barytsalzen sind die Bromtoluolsulfhydrate dargestellt worden, sie sieden bei 188°, die α Verbindung schmilzt bei 15°, die β Verbindung ist flüssig. H. und P. glauben, dass die Entstehung von 3 verschiedenen Sulfosäuren ein Beweis ist, dass das krystallisirte Bromtoluol, obgleich der Parareihe angehörig, nicht die Stellung 1 : 4 besitze.

H. Hübner u. Fr. Müller (Zeitschrift für Chem. VI. 328). Es war angezweifelt worden, dass nach H. in Chloracetyl mit PCl^5 sich O durch Cl ersetzen lässt; neue Versuche haben den Verf. bestätigt, dass bei 180° aus Chloracetyl grosse Mengen C^2Cl^6 entstehen, dessen Schmelzpunkt übrigens bei 182° liegt, nicht bei 160° wie häufig angegeben wird.

P. Jannasch u. R. Fittig (Zeitschrift für Chem. VI. 161) und

P. Jannasch (ibid. 449). Die Verf. haben das bis dahin nicht bekannte Tetramethylbenzol aus krystallisirtem Bromcumol und Jodmethyl mit Natrium gewonnen. Es siedet bei 190° und ist fest, deshalb nennen es die Verf. Durol, es schmilzt bei 80°. Mit Salpetersäure und Brom entstehen krystallisirte Biderivate. Bei Oxydation des Durol entsteht nur eine Säure, $C^6H^2.(CH^3)^3.COOH$ Cumylsäure, sie schmilzt bei 150°.

E. Meliss (Inaugur. Dissert. Göttingen 1870, Zeitschrift für Chemie VI. 296). In dieser, auf Wöhler's Veranlassung unternommenen Arbeit wurden Beiträge zur Kenntniss des Zirkoniums geliefert. $ZrBr^4$ entsteht aus Zirkonoxyd mit Kohle und Brom, es bildet mit Wasser Oxybromid. Mit Jod konnte Zr nicht verbunden werden. Mit Aluminium bildet Zr grosse Blätter von $ZrAl^3$ oder vielleicht Zr^2Al^6Si.

O. Popp hat eine Reihe Arbeiten ausgeführt, bestehend theils in Untersuchung ausländischer Producte, theils in Laboratoriumsbeobachtungen:

(Zeitschrift für Chem. VI. 329). Analyse des Zuckerrohres.

(Ann. Chem. Pharm. 155. 351). Die in den Handel kommenden Excremente oder besser der Harn ägyptischer Fledermäuse, hält sehr viel Harnstoff, Kreatin etc.

(Ann. Chem. Pharm. 155, 344). Eine Untersuchung des Nilwassers ergab, dass dasselbe seine befruchtenden Eigenschaften

besonders einem Gehalte an Alkalisilicaten, sowie phosphorsauren Kalk verdankt.

(Ann. Chem., Pharm. 155. 348). Untersuchung ägyptischer Trona.

(Ann. Chem. Pharm. Suppl. VIII. 1 und 5). Verf. hat die Borsäurefumarolen von Toscana näher untersucht. Neben Borsäure wird dort ein Doppelsalz, schwefelsaure Magnesia-Ammoniak $AmO\,SO^3 + MgO\,SO^3 + 6$ aq. gewonnen, welches Verf. als Cerbolit hinstellt. Hinsichtlich der Entstehung der Borsäure schliesst Verf. sich der Hypothese von Wöhler und Deville an, welche sie als aus Stickstoffbor entstanden denken, und das Vorkommen von Ammoniaksalzen bestätigt dies. Hieran schliessen sich einige Versuche über Bildung borsaurer Salze.

(Zeitschrift für Chemie VI. 305). Analog dem Erglühen mancher Metalloxyde beim Erhitzen zeigt auch phosphorsaure Magnesia immer dies Phänomen.

(Zeitschrift für Chemie VI. 330). Bei der von Oudemans empfohlenen Titrirung des Eisenchlorids mittelst Natriumhyposulfit ist ein Zusatz von Kupfersalz überflüssig.

(Ann. Chem. Pharm 156, 88). In Ochsen- und Schweinegalle ist stets Harnstoff vorhanden.

(Ann. Chem. Pharm. 156, 90). Natriumhyposulfit scheidet mit saurem chromsauren Kali in der Kälte Cr^2O^3, CrO^3, in der Hitze $2\,Cr^2O^3, CrO^3 + 9$ aq. ab.

(Ann. Chem. Pharm. 156, 181 und 190). Aus den Knollen verschiedener Synanthereen hat Verf. eine neue amorphe Zuckerart, Synanthrose genannt, isomer mit Rohrzucker, abgeschieden; sie ist gährungsfähig; erst nach dem Kochen mit Säuren wird Kupferlösung reducirt und polarisirtes Licht nach links abgelenkt, Sie bildet Verbindungen mit Kalk, Baryt und Bleioxyd. Neben Synanthrose und wahrscheinlich mit dieser verbunden ist in den Dahlia-Knollen eine der org. ischen Structur entkleidete neue Modification des Inulins, Inuloïd genannt, vorhanden.

Remsen u. Fittig (Zeitschrift für Chem. VI. 97). Die Verff. haben aus dem Piperonal $C^8H^6O^3$ durch Wasserstoff-Addition Piperonylalkohol $C^8H^8O^3$ und 2 isomere Hydropiperoïne $C^{16}H^{14}O^6$ erhalten. In den beiden letzteren wird durch Einwirkung von Acetylchlorür die Gruppe OH 2 Mal durch Cl ersetzt, so dass $C^{16}H^{12}Cl^2O^4$ entsteht.

Gegen PCl^5 verhält sich das Piperonal wie ein Aldehyd, indem O durch Cl^2 ersetzt wird; die beiden anderen, wie die Verff. meinen, chinonartig gebundenen O Atome werden jedoch nicht mit PCl^5 herausgenommen, vielmehr findet Substitution von Wasserstoff Statt, es entsteht Dichlorpiperonalchlorid, welches mit Wasser Dichlorpiperonal

bildet. Dies letztere $C^8H^4Cl^2O^3$ verliert mit Wasser $CO^2 + 2HCl$, und es bleibt $C^7H^6O^3$, das Aldehyd der Protocatechusäure. Eine ähnliche merkwürdige Spaltung erleidet die Piperonylsäure, wenn man sie mit Salzsäure auf 200° erhitzt, es scheidet sich einfach C ab, und es entsteht Protocatechusäure welche zum Theil in Brenzcatechin und CO^2 zerfällt. Verff. geben dem Piperonal die Formel C^6H^5---O---CO---CHO. (?T.)

A. Rinne u. B. Tollens (Zeitschrift für Chemie VI. p. 401) haben aus Allylchlorür und Cyankalium in allylalkoholischer Lösung eine bei 96° siedende Flüssigkeit dargestellt, welche sie für die Verbindung $C^4H^5CN + 3C^3H^6O$, aus Allylcyanür und Allylalkohol bestehend, halten.

H. Rose (Inaug. Dissert. Göttingen 1870). Da im Mesitylen durch die Stellung der 3 Methylgruppen auch diejenige der 3 Wasserstoff-Atome völlig symmetrisch ist, kann es in den durch Substitution der letzteren entstandenen Producten auch keine Isomerien geben, und in der That hat Verf. auch stets dieselbe Bromsulfomesityleusäure erhalten, ob er vom Brommesitylen oder der Mesitylensulfosäure ausgegangen ist. Sie liefert schön krystallisirte Salze, deren eine grosse Zahl, auf beide Arten dargestellt, untersucht wurde, ferner Nitro- und Amidomesitylensulfosäure Diese Arbeit ist auf Veranlassung von H. Hübner in Göttingen begonnen und in Amsterdam vollendet worden.

E. Storrs u. R. Fittig (Ann. Chem. Pharm. 153, 283). Die Isophtalsäure steht ihren Eigenschaften nach in der Mitte zwischen Phtal- und Terephtalsäure. Neben dem bei 285° siedenden Isophtalsäure-Aether haben die Verff. Nitro- und Amido-isophtalsäure dargestellt. Erstere schmilzt bei 248°.

R. Tollens, R. Weber u. Th. Kempf (Ann. Chem. Pharm. 156. 129). Ihr Correspondent hat eine Reihe vor längerer Zeit begonnener Untersuchungen über die Allylgruppen beendigt, T. W. u. K. haben als Nebenproduct erhaltenen Ameisensäure-Allyläther als solchen identificirt durch Zerlegung in seine Bestandtheile. Er war aus Glycerin durch Destillation mit Oxalsäure gewonnen. Hierauf fussend haben

B. Tollens u. A. Henninger (Ann. Chem. Pharm. 156, 134) grössere Mengen Allylalkohol dargestellt durch Destillation von 4 Th. Glycerin mit 1 Th. Oxalsäure, wobei bis 25% der Oxalsäure an Allylalkohol erhalten wurde, es bildet sich Ameisensäure-Glycerinäther, welches in höherer Temperatur zu Kohlensäure, Wasser und Allylalkohol zerfällt, nach den Gleichungen $C^3H^8O^3 + C^2H^2O^4 = C^3H^5(OH)^2.OCOH + CO^2 + H^2O$; 2) $C^3H^5(OH)^2.OCOH = C^3H^5OH + H^2O + CO^2$. Es bildet sich Ameisensäure-Glycerinäther oder Monoformin; welches oberhalb 200° in Allylalkohol, Kohlensäure und Wasser zerfällt.

B. Tollens (Ann. Chem. Pharm. Zeitschrift für Chem. VI. 267. Ann. Chem. Pharm. 156, 142) hat später die Bedingungen des Gelingens dieser Operation näher präcisirt, wozu besonders Abwesenheit jeder Spur nicht an stärkere Säuren gebundenen Alkalis gehört, weshalb man etwas Salzsäure oder Salmiak hinzusetzt, um dasselbe in Chlorür zu verwandeln. Alkalihaltige Oxalsäure bildet freilich Ameisensäure-Glycerinäther, dieser zersetzt sich jedoch in höherer Temperatur einfach in Kohlenoxyd und Glycerin, welches letztere nicht weiter angegriffen wird. Ferner hat Ihr Correspondent einige Derivate besonders Allylchlorür (Siedep. 46°), Allylbromür (Siedeg. 71°), Senföl, Allylin (Allylglycerin $C^3H^5(OH)^2 . O C^3H^5$) zum Theil in grösserer Menge dargestellt. Das Allylbromür entsteht aus dem Allylalkohol mit PBr^3, das Allylin als Nebenproduct bei der Darstellung von Allylalkohol, besonders bei Gegenwart von viel HCl, es ist eine dicke sich beim Destilliren zum Theil zersetzende Flüssigkeit.

Es ist dann constatirt worden, dass der Allylalkohol weder in saurer noch in alkalischer Lösung Wasserstoff aufnimmt, indem aus dem lange mit Zink und Säure wie Natriumamalgam behandelten Alkohol nur reine Allylverbindungen wieder gewonnen werden konnten. Dagegen verbindet sich der Allylalkohol energisch mit Brom und Chlor, es entsteht mit Chlor eine bei 180—184° siedende Flüssigkeit $C^3H^6Cl^2O$, welche vielleicht im Dichlorhydrin enthalten ist, mit Brom die bekannte Flüssigkeit $C^3H^6Br^2O$, aber auch diese liefert, mit Na Hg behandelt, wieder reinen Allylalkohol ohne Spur von Propylalkohol. Dies deutet auf die Formel $CH^2 \ldots CH . CH^2 OH$, welche im Gegensatz zur Zimmtsäure $C^6H^5 . \overset{\parallel}{C} . CH^2 . COOH$ den Kohlenstoff in doppelter Bindung enthält.

B. Tollens (Zeitschrift für Chemie VI. 457). Leicht findet jedoch die Anlagerung von Wasserstoff beim Erhitzen von Allylalkohol mit Kali Statt, es entsteht normaler Propylalkohol, neben Aethylalkohol und verschiedenen Säuren. Propyl- und Aethylalkohol wurden durch fractionirte Destillation der Bromüre getrennt.

F. Wöhler (Ann. Chem. Pharm. 156, 85) hat den seltenen, besonders durch seinen Chlorgehalt interessanten Pyrosmalit untersucht. Es ist ein Eisenoxydul- und Manganoxydulsilicat mit Eisenoxychlorid verbunden: $Fe^2Cl^3 + Fe^2O^3 + \left.\begin{matrix}Fe^{10}\\Mn^{10}\end{matrix}\right\} Si^{20} + 8 . H$ woraus sich 6, 53% Chlor berechnen. Die Resultate der Analysen sind:

SiO^2	35,76
Fe^2O^3	35,35
Mn^3O^4	24,12
Cl	6,38

19. O. Meister: Aus Zürich, am 31. December 1870.

(Sitzung der „chemischen Gesellschaft" am 19. Decbr. 1870)

Hr. Dr. Tuchschmid theilte einige Resultate mit aus seiner mit Prof. Bolley begonnenen und nach dessen Tod von ihm fortgesetzten Arbeit „über die Nitroproducte des Anthracens".

Wird Mononitroanthracen längere Zeit mit Zink und Kalilauge gekocht, so erhält man durch Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol eine braune harzartige Masse, aus welcher durch Sublimation lange farblose Krystallnadeln gewonnen werden können. Der Körper löst sich in heissem Alkohol und Benzol und scheidet sich beim Erkalten in langen farblosen Nadeln aus; der Schmelzpunkt liegt bei 275°. Die Analyse führt zu der Formel des Azoxyanthracens

$$\begin{matrix} C^{14}H_8N \\ C^{14}H^9N \end{matrix} \Big\rangle O,$$

berechnet C = 84,42; H = 4,53; N = 7,03,
gefunden C = 84,76 u. (85,02); H = 4,42 (4,36); N = 5,97 u. (6,95).

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich auf, fällt jedoch wieder aus als weisses amorphes Pulver beim Zusatz von Wasser; bei längerem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine in Wasser lösliche Sulfosäure. — Auch concentrirte Salpetersäure löst beim Erwärmen das Azoxyanthracen auf, beim Erkalten scheiden sich gelbliche Nadeln, wahrscheinlich ein Nitroderivat des Azoxyanthracens, aus, die mit Zink und Salzsäure ein noch nicht weiter untersuchtes Reductionsproduct liefern.

Mono- und Dinitroanthracen lassen sich leicht reduciren durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure; über die Amidokörper, die dabei entstehen, wird Hr. Tuchschmid weitere Mittheilungen machen.

Hr. Abeljanz hat im hiesigen Universitäts-Laboratorium eine Arbeit über den Bichloräther begonnen in der Erwartung, daraus, wenn demselben die Formel $CH_3 - CCl_2 - O . C_2H_5$ zukommt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid die Verbindung $CH_3 - CCl_3$ im reinen Zustand zu bekommen; es sollte dann letztere als Ausgangsmaterial für andere Versuche dienen. — Der Erfolg entsprach dieser Voraussetzung in keiner Weise. Allerdings entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur — entgegen den Angaben Lieben's — unter energischer Reaction sehr reichlich Aethylchlorür, welches als solches und durch Umwandlung in Mercaptan genau characterisirt wurde; ein Körper von den Eigenschaften der Bichloräthylchlorürs indessen konnte ebensowenig isolirt werden wie das isomere Chloräthylendichlorür. Jedenfalls waren die erwarteten Körper weiter chlorirt worden, da sich — ähnlich wie Lieben es für höhere Temperaturen bereits angegeben hat — auch beim Erhitzen des Gemisches von Bichloräther mit Phos-

phorpentachlorid im Wasserbad reichlich Salzsäure und Phosphortrichlorür bilden. Als die zwischen 100 und 130° übergegangenen Antheile des Reactionsproductes zur Zerstörung des Phosphoroxychlorürs mit Wasser vermischt wurden, entstand eine vollkommen klare, aldehydartig riechende Lösung, welche am Rückflusskühler mit Bleioxyd im Ueberschuss gekocht und nach der Neutralisation halb abdestillirt wurde. Die ersten Antheile des wässrigen Destillats schieden dabei ein farbloses, in viel Wasser lösliches Oel von stechendem Aldehydgeruch ab. Dasselbe wurde zu näherer Untersuchung zunächst am Rückflusskühler mit einem Ueberschuss von Silberoxyd gekocht, wobei sich ein Gemenge von Chlorsilber und metallischem Silber, letzteres als schöner Spiegel, abschied. Die wässrige Lösung enthielt nur Glycolsäure, welche in ihren Zink- und Calciumsalzen analysirt wurde. An der Luft oxydirte das Oel sich ziemlich schnell und erstarrte über Schwefelsäure zu langen nadelförmigen Krystallen von Monochloressigsäure, welche in ihrem Silbersalz analytisch erkannt wurde. Das in Wasser schwer lösliche mit Wasserdämpfen destillirbare Oel musste deshalb Monochloraldehyd sein.

Um von diesem interessanten noch wenig bekannten Körper grössere Mengen darzustellen, wurde derselbe direct aus Bichloräther zu erhalten versucht, indem Bichloraldehyd mit viel Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren auf 120° erhitzt wurde, bis Alles gelöst war. Die wässrige, viel Chlorwasserstoff enthaltende Flüssigkeit wurde abermals mit Bleioxyd im Ueberschuss kochend neutralisirt und dann abdestillirt, so lange sich das Destillat beim Erkalten unter Abscheidung des Oeles trübte. Reinen Monochloraldehyd auf diesem Wege zu erhalten, gelang allerdings nicht; durch Silberoxyd wurde zwar wieder unter Abscheidung von Metall und Chlorsilber nur Glycolsäure erhalten, durch die Oxydation des Oeles an der Luft aber regelmässig neben den Nadeln von Monochloressigsäure Drusen kleiner undeutlicher Krystalle — Glycolsäure — gewonnen. Der auf letzt beschriebenem Weg dargestellte ölige Aldehyd scheint demnach ein Gemenge von Monochloraldehyd mit dem aus diesem gleichzeitig gebildeten noch unbekannten Oxyaldehyd zu sein. Hr. Abeljanz ist beschäftigt, diese Aldehyde zu trennen und näher zu untersuchen.

Aus den angeführten Thatsachen geht unzweifelhaft hervor, dass dem Bichloräther wenigstens nicht lediglich die oben vorausgesetzte Formel zukommen kann, sondern es muss derselbe wenigstens in überwiegender Menge aus $CH_2Cl . CHCl\ O . C_2H_5$ bestehen. Die Angabe Lieben's, dass sich unter den Zersetzungsproducten des Bichloräthers Essigsäure nachweisen lasse, würde, wenn richtig, das gleichzeitige Vorkommen von $CH_3 . CCl_2 . O . C_2H_5$ allerdings beweisen. Hr. Abeljanz hat wiederholte Versuche angestellt, um diese Notiz Liebens zu bestätigen. Trotz sorgfältigsten Arbeitens mit

grossen Mengen Bichloräther ist es ihm jedoch nie gelungen, auch nur eine Spur derselben nachzuweisen, weder in den oben erwähnten Bleisalzen und Destillationsrückständen, noch bei Zersetzung des Bichloräthers mit Kalilauge. Es wird stets neben viel Glycolsäure allerdings eine sehr geringe Quantität einer flüchtigen Säure gewonnen, die sich aber als Ameisensäure auswies. Dem Bichloräther muss daher die Formel $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$ ertheilt werden. Mit Wasser zersetzt sich derselbe in Salzsäure, Aethylalkohol und Monochloraldehyd

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ \vdots \\ CH.Cl \\ \quad >O \\ C_2H_5 \end{array} + H_2O = HCl + C_2H_5.OH + \begin{array}{l} CH_2Cl \\ \vdots \\ CHO \end{array}$$

letzterer scheint durch Wasser weiter in Oxyaldehyd verwandelt zu werden

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ \vdots \\ CH.O \end{array} + H_2O = HCl + \begin{array}{l} CH_2.OH \\ \vdots \\ CH.O. \end{array}$$

Weitere Mittheilungen wird Hr. Abeljanz in Bälde folgen lassen.

Hr. Prof. Wislicenus sprach über die Atomgrösse und Werthigkeit des Silbers und die Moleculargrösse seiner Verbindungen. Gewöhnlich wird das Silber mit dem Atomgewicht 108 als einwerthiges Element angesehen, so dass seine Verbindungen denen der Alkalimetalle entsprechend formulirt werden. Diese Ansicht ist neuerdings nicht mehr haltbar, sondern es muss die Moleculargrösse derjenigen Verbindungen des Silbers, in welchen bisher ein Atom des Metalles angenommen wurde, verdoppelt werden. Die geringste, in einem Molecül einer dem Silberoxyd entsprechenden Silberverbindung, anzunehmende Metallmenge ist gleich 216, alle grösseren sind ganzzahlige Multipla dieses Werthes. Es sprechen für diese Annahme eine Reihe von Thatsachen, unter denen einmal die Existenz der Silberoxydulderivate, andrerseits die Zusammensetzungsverhältnisse der Silberverbindungen des Acetylens und seiner Homologen in erster Linie stehen. Ausser diesen sind jedoch auch einige kohlenstofffreie Verbindungen bekannt, welche zu dem gleichen Schlusse nöthigen, so die Silberhaloidnitrate: Silberbromürnitrat und Silberjodürnitrat.

Beim Erhitzen eines Gemisches von Jodsilber und Silberstaub mit Salpetersäure wurde Wislicenus auf letztere, wie er sich später überzeugte, schon früher von Preuss entdeckte und von Schnauss und Kremer analysirte Verbindung aufmerksam gemacht. Er überzeugte sich, dass dieselbe genau in, der Formel Ag_2JNO_3 entspre-

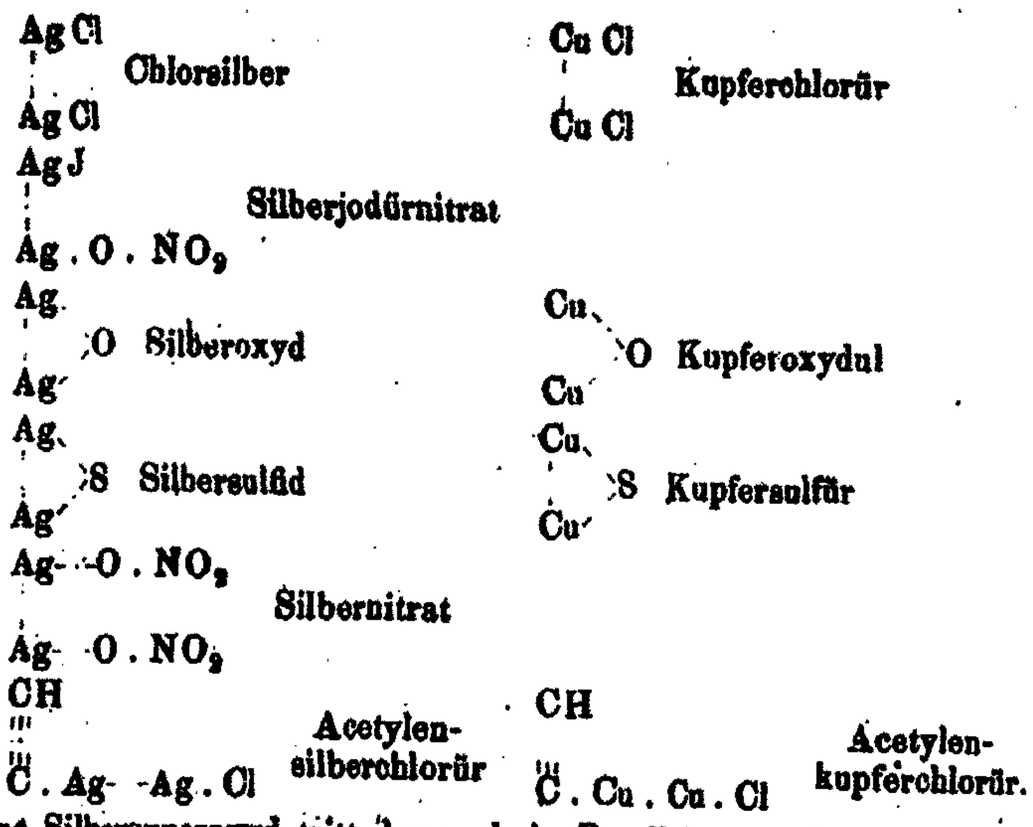
chender Zusammensetzung erhalten wird, wenn Jodsilber mit einem grossen Ueberschuss einer concentrirten Lösung von Silbernitrat in Salpetersäure so lange im Sieden gehalten wird, bis die ölige Flüssigkeit vollkommen durchsichtig erscheint. Ist der Silbernitrat-Ueberschuss nicht genügend gross, oder die Lösung desselben zu verdünnt, so wird der ölige Körper von freiem Jodsilber getrübt. Für die Beurtheilung der Frage nach der Moleculargrösse der Silberverbindungen war es von Wichtigkeit zu entscheiden, ob der von Weltzien beschriebene, in perlmutterglänzenden Nadeln aus einer heissen Lösung von Jodsilber und Silbernitrat in Salpetersäure sich abscheidende Körper $2AgNO_3 + AgJ$ wirklich eine constante Verbindung oder nur ein zufälliges Gemenge sei. Wislicenus stellte verschiedene solche Krystallisationen dar, ohne aber je die von Weltzien angegebenen Zusammensetzungsverhältnisse zu finden. Je concentrirter die salpetersäurehaltige Silbernitrat-Lösung angewendet wird, desto reicher an Silbernitrat sind die sich ausscheidenden Krystalle, erscheinen dann aber stets unregelmässig ausgebildet: Nur wenn die salpetersaure Silbernitrat-Lösung in der Kälte noch nicht völlig gesättigt ist, liefert sie nach längerem Sieden mit Jodsilber charakteristische Krystallisationen von constanter Formel Ag_2JNO_3.

Aehnliche, wenn auch nicht so leicht darstellbare Verbindungen scheint das Jodsilber mit den Silbersalzen mancher einbasischer organischer Säuren zu bilden, da Wislicenus wiederholt beobachtete, dass die vollständige Ausfällung von Jod aus einem Gemisch von Jodalkalimetall und Salzen solcher Säuren (z. B. Propionsäure, Milchsäure) in nicht sehr verdünnter Lösung nicht gelingt. Erwärmt man eine Lösung von Silberlactat mit feinvertheiltem Jodsilber längere Zeit, so trübt sich die klar filtrirte Lösung auf reichlichen Wasserzusatz und lässt Jodsilber fallen.

Das Zustandekommen dieser Silberverbindungen lässt sich auf zwei Wegen erklären: einmal kann das Atomgewicht des Silbers mit Geuther zu 216 angenommen und dieses Atom zweiwerthig aufgefasst werden, oder man behält das alte Atomgewicht 108 bei und lässt dieses als zweiwerthiges gelten. Auch die Existenz des Silberoxyduls und der Silberverbindungen auf gleicher Sättigungsstufe wie dieses, lassen sich durch beide Annahmen erklären.

Hr. Wislicenus entscheidet sich für die letztere Ansicht, also $Ag = 108$ und bivalent, aus Gründen der Atomwärme und des dann vollkommenen Parallelismus der Verbindungsstufen des Silbers mit denen des Kupfers, zwischen welchen überdies mehrfache Fälle von Isomorphie bekannt sind.

Die sogenannten Silberoxydverbindungen entsprechen demnach denen der Kupferoxydulstufe.



Das Silbersuperoxyd tritt demnach in Parallele zum Kupferoxyd.

Ag O Silberoxyd Cu O Kupferoxyd.

Dass den zahlreichen Cupridsalzen analoge Argentidsalze nicht bekannt sind, kann nicht als Beweis gegen diese Ansicht gelten, da ein ähnliches Verhältniss zwischen dem Eisen und Nickel in der sogenannten Oxydstufe existirt.

Für das Silberoxydul $\begin{matrix} Ag & Ag \\ Ag & Ag \end{matrix} \Big\rangle O$ fehlt das entsprechende Kupferderivat nicht; es ist das von H. Rose entdeckte Kupferquadrantoxyd $\begin{matrix} Cu & Cu \\ Cu & Cu \end{matrix} \Big\rangle O.$

Die Salze und Haloidderivate des letzteren, welche zu den sogenannten Silberoxydulverbindungen in Analogie treten würden, sind allerdings noch nicht bekannt, ihr Fehlen widerspricht indessen abermals der obigen Ansicht ebenso wenig, als der Mangel von Aluminiumoxyduldérivaten oder der Chromoxydulsalze die nahe Verwandtschaft des Aluminiums und Chroms zum Eisen in Frage stellen kann.

---

20. E. Gerstl, aus London, am 2. Januar.

In der jüngsten Sitzung der Chemischen Gesellschaft las Hr. Perkin einen Aufsatz über die folgenden Cumarin-Abkömmlinge:

Cumarindibromid $C_9H_6O_2Br_2$,

Cumarindichlorid $C_9H_6O_2Cl_2$,

α Bromcumarin	$C_9H_5BrO_2$,
β „ „	$C_9H_5BrO_2$,
α Chlorcumarin	$C_9H_5ClO_2$,
β „ „	$C_9H_5ClO_2$,
α Dibromcumarin	$C_9H_4Br_2O_2$,
β „ „	$C_9H_4Br_2O_2$,
Tetrachlorcumarin	$C_9H_2Cl_4O_2$,
Cumarilsäure	$C_9H_6O_3$,
Bromcumarilsäure	$C_9H_5BrO_3$,
Sulfocumarilsäure	$C_9H_6O_2SO_3$,
Disulfocumarilsäure	$C_9H_6O_2 2SO_3$.

Ueber das Cumarindibromid, sowie über ein Mono- und ein Dibromcumarin hatte er bei einer früheren Gelegenheit*) schon eine kurze Notiz gegeben. Er hat seither gefunden, dass man eine grössere Menge von Dibromid gewinnt, wenn man die Mischung von Cumarin und Brom in Schwefelkohlenstoff für etwa zwölf Stunden stehen lässt, bevor man das letztgenannte Lösungsmittel abdampft. Ueber Darstellung, Eigenschaften u. s. w. der anderen Cumarinderivate theilte Hr. Perkin Folgendes mit:

α Bromcumarin. Erhitzt man 2 Theile Brom mit 1 Theil Cumarin — beide in Schwefelkohlenstoff gelöst — in einer geschlossenen Röhre auf etwa 200°, so erhält man beinahe ausschliesslich Monobromcumarin. Zweifelsohne wird hier zuerst Dibromcumarin gebildet, und dieses sodann bei der hohen Temperatur durch Bromwasserstoff zerlegt. Eine einfachere Weise Monobromcumarin zu erhalten, besteht in der Zersetzung von Cumarindibromid durch Alkalien, — $C_9H_6O_2Br_2 + KOH = C_9H_5BrO_2 + KBr + H_2O$. Das so gewonnene Monobromcumarin krystallisirt aus Weingeist in einen halben Zoll langen, durchsichtigen Nadeln. Mit Aetzkali erhitzt liefert es Bromkalium und eine neue Säure. Mit alkoholischem Ammoniak vermischt erleidet es Zersetzung unter Bildung von Bromammonium und einer nicht krystallinischen, klebrigen, in Wasser leicht löslichen Masse. Erhitzt in zugeschmolzener Röhre mit Cyankalium in Alkohol färbt es sich braun; Wasser schlägt aus dieser Lösung ein gelbbraunes, amorphes Pulver nieder. Erhitzt mit Alkohol in geschlossener Röhre auf etwa 200° wird es in geringem Masse zersetzt unter Bildung von Bromwasserstoff.

α Dibromcumarin. Die Bereitung dieser Verbindung wurde bei der oben angeführten früheren Gelegenheit beschrieben. Es ist hier nur zu bemerken, dass jene Darstellungsart durch Zusatz von Jod zu dem Brom bedeutend verbessert wird. Man hat dann nicht nöthig, auf 140° zu erhitzen, Erwärmen in einem Salzwasserbade genügt zur

*) Diese Berichte, III. Jahrg. 577.

Bewerkstelligung der Reaction. Das erhaltene Produkt wird von Schwefelkohlenstoff durch Verdampfen, von Jod durch Jodkalium gereinigt, und schliesslich aus Weingeist zwei oder dreimal umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt dieser Substanz ist 183° und nicht 174°, wie dies früher angegeben worden. αDibromcumarin wird leicht zersetzt durch kochende alkoholische oder wässerige Lösung von Aetzkali unter Bildung von Bromkalium und dem Kalisalze einer neuen Säure. Es löst sich in kaltem alkoholischen Ammoniak mit gelber Farbe und unter Bildung von Bromammonium und von einem weissen, krystallinischen, flüchtigen Körper.

βBromcumarin. Behandelt man das Natriumderivat des Salicylhydrürs mit Essigsäure (anhydr.), so erhält man Cumarin. Es erschien nun von Interesse zu erfahren, ob die Natriumverbindung des bromirten Salicylhydrürs Bromcumarin liefern würde. Zu diesem Zwecke wurde dies letztere Natronsalz mit Essigsäure gekocht, die Mischung dann in Wasser gegossen, wobei ein Theil als schweres Oel auf der Oberfläche verblieb, während das essigsaure Natron aufgelöst wird. Das ölige Produkt wurde der Destillation unterworfen, wobei zuerst Essigsäure und Essigsäurehydrat, dann aber ein ölartiger Körper, der rasch erstarrte, übergingen. Der letztere Körper, aus Weingeist zwei bis dreimal umkrystallisirt, gab farblose, flache rhombische Prismen, die sich als Monobromcumarin erwiesen. Es ist ziemlich löslich in Alkohol und besitzt, wenn geschmolzen, einen dem Cumarin ähnlichen Geruch. Es ist von dem vorher beschriebenen Bromcumarin sehr verschieden. Sein Schmelzpunkt ist 160°, das ist, 50° höher als der des αBromcumarins; wenn gekocht mit alkoholischem oder wässerigem Aetzkali, löst es sich ohne alle Zersetzung. Hr. Perkin bezeichnet es daher βBromcumarin.

βDibromcumarin Wird das Natriumsalz des Dibromsalicylhydrürs mit Essigsäure der obigen Weise ähnlich behandelt, so erhält man ein Dibromcumarin, das sich von dem bereits beschriebenen αDibromcumarin wesentlich unterscheidet. Es ist kaum löslich in Alkohol, krystallisirt in kurzen, harten Nadeln, schmilzt bei 176° und wird bei Kochen mit Aetzkali nicht zersetzt.

Cumarindichlorid. Man erhält diese Verbindung als klebrige, honigartige Masse, wenn man eine Lösung von Cumarin in Chloroform mit Chlorgas behandelt. Aus seinen Zersetzungsprodukten ergab sich seine Formel als $C_9H_6O_2Cl_2$. Der Destillation unterworfen verwandelt es sich in Chlorcumarin. Mit Aetzkali zersetzt es sich in derselben Weise wie das Dibromid.

αChlorcumarin. Destillirt man 1 Theil Cumarin mit 3 Theilen Phosphorchlorid aus einer Retorte, so erhält man, wenn die Mischung bis nahezu 200° erhitzt worden war, als Rückstand eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche durch Zusatz von Wasser in eine teigige Masse

von Krystallen verwandelt wird. Diese Krystalle, durch wiederholtes Lösen in und Krystallisiren aus Alkohol gereinigt, gaben in der Analyse Zahlen, welche zur Formel $C_9H_5ClO_2$ führen. Erhitzt man den Inhalt der Retorte höher als 200°, so verkohlt die ganze Masse. Aeusserst sonderbar ist, dass, wenn man nur die Hälfte der oben angegebenen Menge Phosphorchlorides in Anwendung bringt, die erwähnte Verkohlung schon bei 150° eintritt. Eine andere Art zur Bereitung des αChlorcumarins ist die dem Dibromide analoge Zersetzung des Cumarindichlorides durch Aetzkali In beiden Fällen erhält man das Chlorcumarin in flachen Nadeln, die in Alkohol ziemlich, in kochendem Wasser ein wenig löslich sind. Der Schmelzpunkt der Substanz ist 122 zu 123°. Mit kochendem Aetzkali zersetzt sie sich unter Bildung von Chlorkalium und demselben Körper, der von αBromcumarin erhalten wird, wenn man es in gleicher Weise behandelt. Aus dieser Beschreibung ist ersichtlich, dass αChlorcumarin verschieden ist von der durch Dr. Bäsecke aus Chlorsalicylhydrür erhaltenen Substanz, welche in Wirklichkeit das dem βBromcumarin entsprechende βChlorcumarin ist.

Tetrachlorcumarin. Leitet man Chlorgas in eine Lösung von Cumarin und Jod in Tetrachlorkohlenstoff, so wird ein öliger Körper erhalten, der nach geeignetem Reinigen, Umkrystallisiren, u. s. w. kleine weisse Nadeln liefert, deren Analyse die Formel $C_9H_2Cl_4O_2$ ergab. Diese Substanz schmilzt bei 144—145°, ist schwer löslich in Weingeist und wird durch alkoholisches Aetzkali in Chlorkalium und das Kaliumsalz einer neuen, noch nicht untersuchten Säure zerlegt.

Cumarilsäure. Kocht man αBromcumarin mit Aetzkalilauge, so erhält man Bromkalium und das Salz einer neuen Säure, welche Säure durch Salzsäure abgeschieden werden kann. Sie erscheint als schneeweisses krystallinisches Pulver, das man durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser ganz rein in schönen langen Nadeln erhalten kann. Die Analyse weist ihr die Formel $C_9H_6O_3$ zu, und Hr. Perkin benennt sie Cumarilsäure. Sie schmilzt bei 192—193°, destillirt ohne Hinterlassung eines Rückstandes, aber mit theilweiser Zersetzung. Bei gelindem Erwärmen übrigens sublimirt sie. Ihre Dämpfe sind erstickend. Sie ist leicht löslich in Alkohol, mässig in kochendem Wasser, sehr wenig in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die wässerige Lösung hat einen bitteren Geschmack. Mit Aetzkali erhitzt bis auf 180° erleidet sie keinerlei Zersetzung. Sie kann ebensowohl aus αChlorcumarin dargestellt werden. Sie formt wohlausgebildete Salze mit den Alkalien, den alkalischen Erden, Silber, Blei, Quecksilber und Eisen.

Bromcumarilsäure. Wird der obigen Säure analog dargestellt aus αDibromcumarin. Sie besitzt die Constitution $C_9H_5BrO_3$, schmilzt bei 250°, ist ungemein leicht löslich in Alkohol, aber sehr wenig in Wasser. Mit Aetzkali auf 180° erhitzt, erleidet sie Zersetzung Sie

ist, der vorigen gleich, eine einbasische Säure und bildet Salze mit den Alkalien u. s. w.

Sulfocumarilsäure. Digerirt man 1 Theil Cumarin und 5 Theile rauchender Schwefelsäure im Wasserbade für etwa zwei Stunden, so erhält man ein Produkt, das sich leicht in Wasser löst. Setzt man zu dieser Lösung kohlensauren Baryt, so geht der schwefelsaure Baryt nieder, und in der Lösung bleibt das Barytsalz einer Säure. Dieses Salz wird durch Eindampfen in Bündeln schöner Prismen abgeschieden. Durch genaue Neutralisation mittelst Schwefelsäure wird aus diesem Salze eine Säure in Freiheit gesetzt, die in der Analyse ihrer Salze sich als eine Sulfosäure von der Zusammensetzung $C_9H_6O_2SO_3$ erwies. Sie ist eine einbasische Säure und verbindet sich mit den Alkalien und alkalischen Erden zu wohldefinirten Salzen.

Disulfocumarilsäure. Mischt man 1 Theil Cumarin mit 8 Theilen rauchender Schwefelsäure, erhitzt bis auf 160° und verfährt dann wie oben, so werden die Barytsalze zweier Sulfosäuren erhalten, nämlich der Sulfocumarilsäure und der Disulfocumarilsäure. Sie können durch kochendes Wasser getrennt werden, in welchem das Salz der letzteren Säure unlöslich ist. Die Analyse gab für das Barytsalz $C_9H_4O_2Ba2SO_3$.

Aus den hier beschriebenen Thatsachen zieht nun Hr. Perkin die folgenden Betrachtungen: Das Brom und das Chlor in den Cumarin-Abkömmlingen der βReihe muss als mit der C_6-Gruppe verbunden gedacht werden, da die Körper jener Reihe aus Bromsalicylhydrür dargestellt werden können. Das Brom dieser Verbindungen wird von Aetzkalilauge nicht angegriffen. Das Brom in der αReihe ist zu verketten mit dem Kohlenstoffe jener Gruppe, die man vielleicht füglich als Essigsäure-Rest bezeichnen könnte. In αDibromcumarin vertheilt sich das Brom zwischen beiden Kohlenstoffgruppen.

Das Brom- und Chlorcumarin der αReihe scheinen, wenn man ihre Zersetzung durch Aetzkali und die Bildung der Cumarilsäure in Betracht nimmt, das Bromid und Chlorid eines Säureradicales zu sein. Wenn dies der Fall ist, so sollten sie mit Ammoniak Amide liefern, die bei Behandlung mit Alkalien Cumarilsäure bilden würden; allein dies tritt nicht ein. Dies führt auf die Vermuthung, dass entweder Cumarilsäure keine echte Säure sei, die Gruppe CO HO enthaltend, sondern ein Cumarin, in welchem ein Wasserstoff durch ein Hydroxyl ersetzt ist, — oder dass die Säure während ihrer Formation wesentliche Umwandlung in der molekularen Structur erleidet. In Verbindung mit dieser letzteren Ansicht dürfte es bemerkenswerth sein zu erwähnen, dass Cumarin und seine Brom-, Chlor- und Schwefelsäure-Abkömmlinge mit kaustischen Alkalien gelbe Lösungen geben, während jene der Cumarilsäuren farblos sind.

In derselben Sitzung entwickelte Dr. Dubus seine Ansichten

über die Constitution der Glyoxylsäure. (Kekulé's Glyoxalsäure.) Er zeigte, dass ihre Formel $C_2H_2O_3$ und nicht $C_2H_4O_4$ geschrieben werden müsse. Sie ist in der That das Aldehyd der Oxalsäure. Unter den vielen Gründen hierfür führte Dr. Dabus das Verhalten der Glyoxylsäure gegen die sauren schwefligsauren Salze als kräftigen Belag an. Dr. Odling war derselben Ansicht. Er sieht den aldehydischen Charakter der Glyoxylsäure vorzugsweise in ihrer Neigung, Verbindungen mit einem Molekül Wasser, oder Ammoniak, oder Aethyl einzugehen. Hr. Perkin vertheidigte die Formel $C_2H_4O_4$. Das Verhalten der Glyoxylsäure gegen Phosphorbromid, wobei sie drei Atome Brom aufnimmt, zwingt zur Annahme der letztern Formel. Hätte die Säure die Constitution $C_2H_2O_3$, so würde sie bei Behandlung mit Pentabromid in Wasser und Kohlenoxyd aufbrechen.

---

21. C. W. Blomstrand, aus Lund am 9. Januar.

In zwei während der letzten Zeit der schwedischen Akademie der Wissenschaften vorgetragenen Abhandlungen hat P. F. Cleve in Stockholm die Ergebnisse seiner fortgesetzten Untersuchungen über die Platinbasen mitgetheilt. Obgleich sie noch nicht im Druck erschienen sind, bin ich doch durch briefliche Mittheilung des Verfassers in den Stand gesetzt, über den hauptsächlichen Inhalt derselben kurz zu berichten.

In der ersten dieser Abhandlungen liefert der Verfasser zunächst eine Uebersicht seiner früher gemachten Untersuchungen und giebt auch, mit Annahme der von mir vorgeschlagenen Auffassungs- und Bezeichnungsweise, für die wichtigeren Verbindungen, dieser entsprechend, neue atomistische Formeln, wie für die in „Wet. Ak. Handlingar" (Band 7 No. 6) beschriebenen schwefelsäurehaltigen oder Sulfato-Verbindungen, worin die Schwefelsäure zum Radicale geführt werden kann, z. B. statt $Pt^2 4NH^3 O^2 2SO^3 ClOHO$ nach meinem Vorschlage:

$$\overset{IV}{Pt}\begin{matrix} O \\ a\,a\,O \\ a\,a\,Cl \\ OH \end{matrix}\Big\{ SO^2$$

, und ebenso für die l. c. B. 7 No. 7 beschriebenen Diplatinverbindungen, worüber ich hier in kurzem Auszuge folgendes erwähnen möchte.

Diese interessanten Verbindungen entstehen zunächst bei Behandlung des Jodides, des Jodonitrates oder des Bromonitrates, der Gros'schen Base mit Ammoniak, nämlich $Pt^2a^8J^4O$, $Pt^2a^8J^2O^3 2NO^2$ und $Pt^2 a^6 . 2NH^2 . O^3 . 2NO^2$ oder rationell geschrieben:

$$\begin{array}{l} J \\ a.a.J \\ {}^{VI}Pt^2\ a.NH^2 \\ a.NH^2.H^2O \\ a.a.J \\ J \end{array} Pt^2 \qquad \begin{array}{l} J \\ a.a.O.NO^2 \\ a.NH^2 \\ a.NH^2.H^2O \\ g.a.O.NO^2 \\ J \end{array} Pt^2 \qquad \begin{array}{l} Br \\ a.a.O.NO^2 \\ a.NH^2 \\ a.NH^2 \\ a.a.O.NO^2 \\ Br \end{array}$$

Die Reaction beschränkt sich also nicht auf Wegnahme von Jod des 4atomigen Metalles unter gleichzeitiger Zusammenschliessung der beiden Metallatome*), sondern es wird auch an Stickstoff gebundenes Jod oder $O.NO^2$ weggenommen, und sodas seltene Beispiel eines wenigstens zum Theil freien Metallammoniakes (oder Ammoniumoxydes) erhalten.

Die so gebildeten ungesättigten Nitrate der neuen Platinbasen nehmen direkt $H.O.NO^2$ auf und geben das gesättigte Jodo- oder Bromonitrat:

$$\begin{array}{l} J \\ a.a.O.NO^2 \\ a.a.O.NO^2 \\ a.a.O.NO^2 \\ a.a.O.NO^2 \\ J \end{array} Pt^2$$

Mit Jodkalium, Schwefelsäure, phosphorsaurem Natron und Ammoniumoxalat erhält man:

$$\begin{array}{l} J \\ a.a.J \\ a.a.J \\ a.a.J \\ a.a.J \\ J \end{array} Pt^2 \qquad \begin{array}{l} J \\ a.a.O \\ a.a.O \\ a.a.O \\ a.a.O \\ J \end{array} \begin{matrix} SO^2 \\ \\ SO^2 \end{matrix} Pt^2 \qquad \begin{array}{l} J \\ a.a.O \\ a.a.O \\ a.a.O \\ a.a.O \\ H^2O^2 \end{array} \begin{matrix} \\ \left.\begin{matrix} \\ \\ \end{matrix}\right\} PO \\ \\ \left.\begin{matrix} \\ \end{matrix}\right\} PO \end{matrix} Pt^2 \qquad \begin{array}{l} J \\ a.a.O \\ a.a.O \\ a.a.O \\ a.a.O \\ J \end{array} \begin{matrix} \\ C^2O^2 \\ \\ C^2O^2 \\ \\ \end{matrix} Pt^2$$

Beim Behandeln des Jodonitrates mit Silbernitrat erhält man das basische Nitrat und daraus durch doppelte Zersetzung mit HCl, Natriumphosphat u. s. w., andere basische oder Hydratosalze; mit concentrirter Salpetersäure das gesättigte Nitrat:

$$\begin{array}{l} O.H \\ a.a.O.NO^2 \\ a.a.O.NO^2 \\ a.a.O.NO^2 \\ a.a.O.NO^2 \\ O.H \end{array} Pt^2 \qquad \begin{array}{l} O.H \\ a.a.Cl \\ a.a.Cl \\ a.a.Cl \\ a.a.Cl \\ O.H \end{array} Pt^2 \qquad \begin{array}{l} O.NO^2 \\ a.a.O.NO^2 \\ a.a.O.NO^2 \\ a.a.O.NO^2 \\ a.a.O.NO^2 \\ O.NO^2 \end{array} Pt^2$$

Salpetersäure wirkt zersetzend auf das ursprüngliche 4atomige Jodid (mit $2\,NH^3\,H^2O$), spaltet das Doppelatom und giebt 2 Mole-

*) Ich bemerke hierzu, dass ebenso auch das Bromplatincyankalium:

$$\begin{array}{l} K.Cy.Cy \\ K.Cy.Cy \end{array} {}^{IV}PtBr^2$$

mit Ammoniak in das entsprechende Diplatincyankalium:

$$\begin{array}{l} K.Cy.Cy \\ K.Cy.Cy \\ K.Cy.Cy \\ K.Cy.Cy \end{array} {}^{VI}PtCy^2$$

übergeführt wird, und bindet auch die extraradicalen Angriffspunkte.

küle Jodonitritonitrat. Ebenso zersetzt Salzsäure das Jodtetranitrat und giebt Jodochlorid von Gros' Basis:

$$Pt\begin{matrix} J \\ a.a.O.NO^2 \\ a.a.O.NO^2 \\ O.NO \end{matrix} \qquad Pt\begin{matrix} J \\ a.a.Cl \\ a.a.Cl \\ Cl \end{matrix}$$

Der eigentliche Gegenstand der fraglichen Abhandlung sind die beiden Isomeren der Formel $Pt a^2 Cl^2$, nämlich das Chlorid der zweiten Base Reiset's, erhalten durch Erhitzen desjenigen der ersten und das Peyron'sche Chlorid, erhalten durch Einwirken von Ammoniak auf Platinchlorür gelöst in Salzsäure.

Durch eingehendes Studium der Derivate der beiden Chloride ist die wesentliche Verschiedenheit ausser Zweifel gestellt. Zum näheren Vergleich zwischen den von Alters her besser bekannten Reiset'schen Basen und dem vom Verfasser sogenannten Platinoxydulammoniak mag Folgendes bemerkt werden:

Reiset's 2. Basis:

Jodid: durch Kochen des Jodides der ersten Base: gelbes Pulver; giebt mit Jod das Jodid $Pt a^2 J^4$

Nitrat: aus dem Jodide mit Silbersalz, lichtgelbe in der Wärme leicht lösliche Krusten.

Nitrit: gelbe Quadratoctaëder.

Sulfat: leicht lösliche, gelbweisse Salzmasse.

Oxalat: aus dem Nitrate mit Oxalsäure, neutrales Salz, feine farblose Nadeln.

Platinoxydulammoniak:

Jodid: aus dem Nitrate mit KJ; lichtgelbe Nadeln; giebt mit Jod $Pt a^2 J^6$.

Nitrat: aus dem Chlorid mit Silbersalz, schmutzig weisses Pulver.

Nitrit: aus dem Nitrate mit Untersalpetersäure; lange, weissliche Nadeln.

Sulfat: schmutzig gelbe Krusten, einmal krystallisirt; schwer löslich.

Oxalat: in derselben Weise dargestellt, saures Salz.

Wie aus der zweiten Base Reiset's bei Einwirkung von Chlor die Platinamminverbindungen von Gerhardt entstehen, so erhält man in ähnlicher Weise aus dem Platinoxydulammoniak die entsprechenden Platinoxydammoniakverbindungen:

Platinammin:

Chlorid: gelbe Quadratoctaëder. Bromid: rothgelbe, quadratische Tafeln. Jodid: russschwarzes Pulver.

Nitrat: a) basisches, aus Chlorid und Silbersalz: $Pta^2O^4 \begin{matrix} 2\ NO^2 \\ H^2 \end{matrix}$

b) neutrales, aus jenem mit Salpetersäure. $Pta^2O^4 4NO^2$, beide von Gerhardt dargestellt.

Platinoxydammoniak:

Chlorid: rhombische Tafeln. Bromid: orangerothe, 6seitige rhombische Tafeln. Jodid: Superjodid: braunschwarze 6seitige Tafeln.

Nitrat: das Chlorid mit Silbersalz giebt bernsteingelbe Klumpen von basischen Salzen. Mit Salpetersäure konnte daraus kein neutrales Salz erhalten werden.

Um diese bemerkenswerthen Isomerien zu erklären, spricht Cleve die sehr wahrscheinliche Ansicht aus, die Derivate des Peyron'schen Chlorides enthalten als basischen Bestandtheil Pt a. a, während der Base Reisets' die gewöhnlich angenommene Formel $Pt\begin{matrix} a \\ a \end{matrix}$ zukommt.

Als ich gelegentlich der Besprechung von den Doppelsalzen der salpetrigen Säure (Chem. d. Jetztzeit S. 332) beiläufig auch des sogenannten „salpetrigsauren Platinoxydulammoniaks", $PtO_4 NO^3 + NH^3_3$ von Lang erwähnte, schlug ich für diese mit dem Nitrite von Reisets' 2. Basis und mit dem Doppelnitrite von Reisets' erster Basis und Pt O isomere Verbindung bis auf Weiteres die Formel $Pt\begin{matrix} O.n.a \\ O.n.a \end{matrix}$ (n = NO) vor. Jedenfalls atomistisch denkbar, würde sie ein freilich ganz alleinstehendes Beispiel bieten von Metallarten, worin wirklich nach Claus' Paarungstheorie ein chemisch unwirksames Ammoniak eingeht. Ich nehme natürlich gar keinen Anstand, der Ansicht Cleve's beizupflichten, wonach der fragliche Körper der oben erwähnten Salzreihe des Platinoxydulammoniaks angehört. Die Formel wäre also ganz normel: $Pt\begin{matrix} O.n \\ a.a.O.n \end{matrix}$, und kein einziges Beispiel einer Metallbase wäre demnach bekannt, worin ein nach Aussen stehendes Ammoniak nicht chemisch thätig auftritt.

Schliesslich giebt der Verfasser folgende Uebersicht der Platinbasen.

1) vom 2atomigen Platin:

$Pt\begin{matrix} a.O.H \\ a.O.H \end{matrix}$	HO.Pt a.a.O H	$Pt\begin{matrix} a.a.O.U \\ a.a.O.U \end{matrix}$
2. Reisets	Platinoxydulammoniak	1. Reisets.

2) vom 4atomigen Platin:

$\begin{matrix} H.O \\ H.O \end{matrix} Pt \begin{matrix} a.O.H \\ a.O.H \end{matrix}$	$\begin{matrix} HO \\ HO \\ HO \end{matrix}$ Pt a.a.OU	$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} Pt \begin{matrix} a.a.OH \\ a.a.OH \end{matrix}$
Platinammin	Platinoxydsalz	Gros' Basis.

3) vom 6atomigen Diplatin:

$$\begin{matrix} & & a.aO.H \\ H.O & Pt^2 & a.aO.H \\ H.O & & a.aO.H \\ & & a.aO.H \end{matrix}$$

In einer späteren Untersuchung, von deren Ergebnissen ich nur eine briefliche Mittheilung erhalten habe, hat Cleve durch Behandlung mit organischen Salzbasen die Constitution der obigen Verbindungen mit $2NH^3$ zu bestätigen gesucht. Die beabsichtigte Addition gelingt in beiden Fällen.

Das Chlorid $Pt\,{}^{a.a.Cl}_{Cl}$ giebt mit Aethylamin das Chlorid: $Pt\,{}^{NH^3.NH^3.Cl}_{NC^2H^7.NC^2H^7.Cl}$ Honigartig, leicht löslich, giebt mit Platinchlorür ein dem Magnus'schen Salze entsprechendes, ebenfalls grünes Doppelchlorid: $Pt\,{}^{NH^3.NH^3.Cl}_{NC^2H^7NC^2H^7.Cl}$ PtCl? Beim Kochen mit Jodkalium entsteht, wie es zu erwarten war, $Pt\,{}^{NH^3.J}_{NC^2H^7,J}$, gelb, wie die entsprechende Ammoniakverbindung.

$P\,{}^{a.Cl}_{a.Cl}$ giebt dagegen mit Aethylamin ein schwerlösliches, gut krystallisirendes Chlorid: $Pt\,{}^{NH^3.NC^2H^7.Cl}_{NH^3.NC^2H^7.Cl}$ Das Doppelsalz mit Platinchlorür ist ebenfalls grün.

Mit Jodkalium gekocht, giebt das Chlorid, wahrscheinlich weil das Aethylamin stärker wirkt als das Ammoniak nicht $Pt\,{}^{a.J}_{a.J}$, sondern ein noch Aethylamin haltiges Jodid.

Anilin mit $Pt\,{}^{a\,a\,Cl}_{Cl}$ im zugeschmolzenem Rohre erhitzt, giebt als primäres Produkt den Körper $Pt^2a^4(NC^6H^7)^5Cl^4$, der sich aber sehr leicht in Anilin und das Clorid $Pt\,{}^{a.a.Cl}_{NC^6H^7.Cl}$ zersetzt. Das entsprechende Sulfat: $Pt^2a^4(NC^6H^7)^5.O^4.2SO^2$ ist sogar krystallisirt erhalten. Das Nitrat $Pt\,{}^{a.a.O\,NO^2}_{O.NO^2}$ giebt mit Anilin das normale Salz: $Pt\,{}^{NH^3.NH^3.O.NO^2}_{NC^6H^7.NC^6H^7.O.NO^2}$

Das Chlorid $Pt\,{}^{a.a.Cl}_{NC^6H^7.Cl}$ giebt beim Kochen das gesuchte $Pt\,{}^{a.J}_{NC^6H^7.J}$

$Pt\,{}^{a.Cl}_{a.Cl}$ giebt mit Anilin $Pt\,{}^{a.NC^6H^7.Cl}_{a.NC^6H^7.Cl}$ und ebenso das Nitrat und Sulfat die entsprechenden normalen Additionsprodukte. Mit Jodkalium entsteht das einfache Jodid $Pt\,{}^{a.J}_{a.J}$, ganz nach Berechnung.

Mit Platinchlorür geben die anilinhaltigen Chloride auch dem Magnus'schen Salze entsprechende Doppelverbindungen, aber nicht grün, sondern chamoisfarbig.

Gegenwärtig ist Cleve mit Versuchen beschäftigt, Verbindungen des Typus $Pt\begin{smallmatrix}aCl\\Cl\end{smallmatrix}$ und die noch fehlende Diplatinamminbase darzustellen. Es hat sich schon gezeigt, dass allerdings aus diesen Versuchen sehr interessante Resultate zur weiteren Aufklärung der Verbindungsgesetze des Platins zu erwarten sind. Für jetzt muss ich bei dem soeben Mitgetheilten stehen bleiben, und bemerke nur, dass, wie es daraus scheint, auch Basen von anderen Polymeren des Platins als dem oben besprochenen Diplatin existiren möchten.

Nächste Sitzung: 23. Januar,
vor derselben 7½ Uhr präcise: ausserordentliche General-Versammlung.

Für die Sitzung ist angekündigt:
C. Schultz-Sellack: Verbindungen des Schwefelsäure-Anhydrids.

General-Versammlung vom 23. Januar 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Der Präsident verliest folgenden am 25. Decbr. v. J. bereits mitgetheilten Antrag des Vorstandes auf Abänderung der Statuten.

„Der Beitrag der auswärtigen Mitglieder wird um 1 Thlr. erhöht, „um die Porto- und Expeditionskosten zu decken; § 6 der Statuten „wird hiernach verändert."

Nachdem Hr. Schering als Schatzmeister den Antrag begründet, wird derselbe mit grosser Majorität angenommen.

Sitzung vom 23. Januar 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Nach Genehmigung des Protocolls der vorigen Sitzung kommen zur Wahl:

1) als einheimische Mitglieder

die Herren:

M. Delbrück, Stud. chem.
O. Kretschmer, Stud. chem. } Berlin.

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

E. Drechsler, Dr. phil., Freiberg,
W. Flight, Dr. phil., London,
E. Frankland, Prof., F. R. S. London,
T. Hain, Prof., Wien,
G. Haydu, Prof., Zmóvárallya,
A. S. Nettl, Stud. chem., Leipzig,
W. N. Hartley, Prof., London,
C. E. Rothe, Chemiker, Chemnitz,
A. Semper, Stud. chem., Heidelberg,
A. Vierthaler, Prof., Spalato,
C. Winkler, Dr. phil., Nieder-Pfannenstiel bei Aue.
K. Zulkowsky, Prof., Brünn.

Ueber eine Interpellation des Hrn. Martius wegen der im letzten Hefte erschienenen Correspondenz aus Göttingen wird zur Tages-Ordnung übergegangen.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

„Anleitungen zur Desinfection von Lindsey Blyth."

Mittheilungen.

22. Friedrich Mohr: Die mathematische Begründung des Avogadro'schen Gesetzes.

(Eingegangen am 26. Novbr. 1870; vorgelegt in der Sitzung vom 28. Novbr. von Hrn. Wichelhaus.)

Es sind in neuerer Zeit mehrfache Versuche gemacht worden, das Avogadro'sche Gesetz mathematisch zu begründen, die jedoch nicht ohne Widerspruch blieben. Al. Naumann hat im 7. Supplementbande der Annalen der Chemie und Pharmacie (S. 399) eine Ableitung desselben aus der mechanischen Gastheorie unternommen, und im selben Bande (S. 348) hat Zöppritz eine andere Ableitung desselben Gesetzes versucht. Letzterer hat aber selbst im Band 154 derselben Annalen (S. 135) eine Berichtigung seiner Ableitung gegeben und tritt freiwillig zurück, indem er zugiebt, dass seine Schlussfolgerung nicht begründet sei. Zuletzt hat Jul. Thomsen in diesen Berichten (III., 828) diesen Gegenstand besprochen und kommt zu dem Resultate, dass das Avogadro'sche Gesetz nicht aus der Erfahrung abgeleitet werden könne, oder, wie er sagt, dass die mechanische Wärmetheorie nicht zwischen der Erfahrung und dem Avogadro'schen Gesetz entscheide. Es kann hier unerörtert bleiben, ob Avogadro dasselbe unter seinem Gesetz verstanden habe, was wir jetzt hinein legen; die grössere Summe der neueren Chemiker versteht darunter jenen Satz, dass gleiche Volumina verschiedener Gase, bei gleichen physischen Bedingungen, gleichviel Molecüle der chemischen Substanz enthalten. Es ist dies eigentlich ein *petitio principii*, dass man mit Molecülen rechnet und ihre Existenz als gegeben voraussetzt.

Unter Molecül versteht die moderne Chemie die mechanische Vereinigung zweier wägbarer Atome. Der Begriff Atom ist aber ebenfalls nicht physikalisch begründet, sondern ist nur eine Hypothese, um die Erfahrung, dass sich die Elemente in bestimmten Gewichtsgrössen und einfachen Multiplen derselben chemisch vereinigen, zu erklären. Einen andern Beweis haben wir für die Existenz der Atome nicht. Wenn wir uns diesen Begriff physikalisch zurecht legen wollen, so stossen wir auf unübersteigliche Schwierigkeiten. Dass das Jodatom 127 mal, das Wismuthatom 208 mal so schwer als das Wasserstoffatom ist und dennoch mechanisch untheilbar sein soll, lässt sich nicht leicht begreifen. Ueber das specifische Gewicht der Atome und ihr relatives Volum wissen wir nichts, denn die Cohaesionsformen der Elemente berechtigen uns nicht entfernt zu einem Schlusse hierüber, wie aus den 2 Krystallsystemen des Schwefels, aus den 2 Phosphorarten, überhaupt aus den Allotropieen hervorgeht. Gleichwohl müssen wir den Begriff Atom, so schwankend wie er ist, festhalten, weil wir

ohne ihn die Thatsache (nicht Gesetz) der multipeln Proportionen absolut unbegreiflich finden. Die Annahme des Molecüls bringt uns an dieser Schwierigkeit nicht vorüber, denn sie setzt ja schon das Atom voraus, und fügt noch eine neue Schwierigkeit hinzu, die vorausgesetzte aber nicht bewiesene Annahme der Verbindung zweier Atome zu einem neuen Wesen. Wenn nun versucht wird, das Avogadro'sche Gesetz auf mathematischem Wege aus der Wärmetheorie abzuleiten, so wird durch einen gewaltsamen Sprung die Existenz der Molecüle vorausgesetzt aber nicht begründet. Die Mathematik macht aber keine Entdeckungen, sie entwickelt keine Begriffe oder Gedanken, sondern kennt nur Zahlen und Zahlenverhältnisse, die wiederum nur Zahlen sind. Die Algebra macht nicht den Ansatz, sondern sie rechnet ihn nur aus. Der Naturforscher macht den Ansatz und ihm ist die Mathematik ein Werkzeug, wodurch er mit Hülfe geläufiger Operationen die unbekannte Grösse aus einer durch die Natur gegebenen Verkettung von Bedingungen herausfindet, aber Begriffe kann man nicht damit entwickeln. Wenn man, wie Hr. Naumann that (l. c. S. 341), n und N als die Anzahl der Molecüle in eine Gleichung hineinsetzt, so kommt natürlich auch wieder n und N heraus, weil die Grössen durch Rechnung ihre Natur und Zeichen nicht verändern können.

Wir betrachten die Gase als aus einer wägbaren Unterlage bestehend, worin diese in einer vibratorischen geradlinigen Bewegung begriffen ist, die sich nach den Gesetzen des elastischen Stosses vollzieht, wobei also kein Theil der Massenbewegung in Wärme übergeht. Wir nehmen an, dass die wägbaren Theile des Gases gegen die Wände und gegen sich selbst anstossen und mit gleicher Geschwindigkeit zurückspringen. Wir sind genöthigt, dem kleinsten Theilchen, werde es Atom oder Molecül genannt, absolute Elasticität beizulegen, obschon wir damit wieder in eine grosse Schwierigkeit gerathen. Die absolute Elasticität verlangt, dass das kleinste Theilchen beim Anprall seine Gestalt verändert, wie eine Billardkugel, und indem es sie wieder herstellt, die Umkehr der Bewegung veranlasst. Dadurch nehmen wir aber noch kleinere Theilchen im Atom an, wenn eine Gestaltveränderung gedacht werden soll. Man muss Jedem überlassen, wie er sich damit zurecht findet, aber die absolute Elasticität der Atome kann nicht aufgegeben werden.

Die Ableitung von Al. Naumann beginnt nun so: „Es sei die Masse eines Molecüls m und seine Geschwindigkeit c, und die eines anderen M und seine Geschwindigkeit C. Es steht dann die Stärke der Stösse in direktem Verhältniss der Massen und Geschwindigkeiten, ist also dem Produkt beider, der sogenannten Bewegungsgrösse proportional, d. h. $= \frac{mc}{MC}$."

Hier liegt nun gleich ein grosser Irrthum vor. Die Bewegungsgrösse, Masse mal Geschwindigkeit, ist von Descartes aufgestellt, aber schon von Leibnitz abgewiesen worden, und es ist ihr noch einmal in neuerer Zeit von Robert Mayer beimgeleuchtet worden. Es steht zwar diese Formel noch in vielen Lehrbüchern der Physik, wird aber dadurch nicht zur Wahrheit. Der richtige Ausdruck für die Bewegungsgrösse mc^2 und MC^2 ist aus den Gesetzen des freien Falles abgeleitet. Es unterliegt keinem Zweifel, dass man, um einen Körper doppelt so hoch zu heben, auch doppelt so viel Bewegung, oder wie man gewöhnlich sagt, Kraft, anwenden müsse. Das eigentliche Maass ist also Gewicht × Hubhöhe oder Gewicht × Fallhöhe. Nun verhalten sich aber die Fallräume beim freien Falle wie die Quadrate der Geschwindigkeiten, und ebenso die Hubhöhen wie die Quadrate der Anfangsgeschwindigkeiten. Um einen Körper doppelt so hoch in die Höhe zu werfen, muss er mit einer 4fachen Geschwindigkeit anfangen, zur 3fachen Hubhöhe mit einer 9fachen Geschwindigkeit etc.

Setzen wir $m = M$, so würde die Bewegungsgrösse nach Naumann sich wie $c : C$ verhalten; sie verhalten sich aber wie $c^2 : C^2$. Für diesen merkwürdigen Satz existirt noch kein logischer Beweis, sondern nur der physikalische oder experimentelle aus den Fallgesetzen.*)

Durch einen zweiten Fehler kommt Naumann wieder zu der richtigen Formel. Es sagt, dass die in gleichen Zeiten von einem Molecül ausgeübten Stösse wiederum seiner Geschwindigkeit, das heisst $\frac{c}{C}$ proportional seien, und deshalb verhielten sich in Rücksicht auf Masse und Geschwindigkeit die Drucke wie $\frac{mc}{MC} \cdot \frac{c}{C} = \frac{mc^2}{MC^2}$. Der Druck eines Gases auf seine Wände addirt sich nicht, weil damit keine Arbeit verbunden ist; es ist also ganz falsch, dass bei blossem Druck die Zeit mit in Betracht kommt. Ebenso wenig addirt sich der Druck eines Gewichtes, welches auf einem Tische steht. Hr. Naumann kommt nun zu dem Schluss: „es verhalten sich die Drucke wie die lebendigen Kräfte der Molecularbewegungen."

Es sieht nun aus, als wenn dieser Satz hier durch eine Gleichung bewiesen wäre, während er doch von selbst verständlich ist und ohne weiteres in die Gleichung hineingelegt ist. Der Druck auf eine Wand ist nichts anderes, als die Summe der Anstösse, welche sie von dem wägbaren Körper empfängt, diese Anstösse sind durch das Gewicht des Körpers mal dem Quadrat seiner Geschwindigkeit gegeben, und diese Grösse nennen wir lebendige Kraft. Es ist also eine ganz einfache Gedankenoperation, wenn man aufstellt, dass der Druck gleich

*) Einen logischen Beweis habe ich in meiner Allgemeinen Theorie der Bewegung und Kraft (S. 185) versucht.

sei der Summe der lebendigen Kräfte, welche auf die Fläche wirken. Das Wort Molecularbewegung ist im obigen Satz ganz unberechtigt, wenn man dem Worte Molecül eine so bestimmte Bedeutung unterlegt, während man dem Ausdruck „Summe der wägbaren Substanz" keinen Vorwurf machen kann, dass er etwas postulire. Die nun folgende Entwicklung auf Seite 342 und 343 führt zum Mariotte'schen Gesetz, dass die Drucke sich umgekehrt verhalten wie die Volume der Gase. Es ist aber dieses Gesetz nicht durch Berechnung, sondern durch den Versuch mit der Mariotte'schen Röhre gefunden worden. Kein Naturforscher hätte dies Gesetz ohne den Versuch durch blosse Denkoperationen entwickeln können, obschon es uns jetzt wie selbstverständlich erscheint. Wenn sich nämlich durch die Compression in der Beschaffenheit der Gase nichts ändert, als die Dichte, so muss die Summe der wägbaren Bestandtheile in der Raumeinheit sich umgekehrt verhalten wie der Raum, und bei gleicher Temperatur die Geschwindigkeit der Atome oder Molecüle ungeändert bleiben. Der Druck auf die Wände muss dann im geraden Verhältniss mit der Masse, und im umgekehrten mit dem Volum stehen. So ist denn auch durch den Versuch nachgewiesen worden, dass es für gesättigte Dämpfe nicht gilt, und für leicht verdichtbare Gase (Cl, SO_2, CO_2, C_2N etc.) eine kleine Modification erleidet. Auch das ist nicht durch Berechnung gefunden worden.

Man muss deshalb vollkommen mit Jul. Thomsen übereinstimmen, wenn er sagt, dass das Avogadro'sche Gesetz weder aus der Erfahrung, noch aus der mechanischen Wärmetheorie, welche der wissenschaftliche Ausdruck einer Erfahrung ist, abgeleitet werden kann. Er sagt am Schlusse seiner Mittheilung: „Das Avogadro'sche Gesetz verlangt gleich grosse Molecularvolumen; die Erfahrung hat aber gezeigt, dass die Molecularvolumen im einfachen Verhältniss wie 1:2:4 stehen, indem die Mehrzahl der Körper dem mittleren Volumen entsprechen; die mechanische Wärmetheorie verlangt gleich grosse lebendige Kraft für gleiche Volumen, entscheidet aber nicht zwischen Erfahrung und dem Avogadro'schen Gesetz.

Den zweiten Theil dieses Satzes kann man unbedenklich unterschreiben, während der erste Theil noch einen Zweifel zulässt. Die Entscheidung, in welche der drei Klassen ein Körper gehört, ist keine absolute, sondern sie hängt vom Atomgewicht ab, und dieses wird nach Analysen oder Dampfdichten bestimmt. Doublirt man ein Atomgewicht, so wird die Anzahl der Atome in der Volumeinheit auf die Hälfte gebracht. Setzt man aber die Dampfdichte gleich dem Molecargewicht, so hat man etwas postulirt aber nicht bewiesen. Kommt man überein, die Dampfdichte gleich dem Molecül oder Atom zu setzen, so hat man eine Convention aber kein Gesetz. Der eben gebrauchte Ausdruck Molecularvolumen lässt eine doppelte Deutung zu. Einmal

kann er bedeuten das Gewicht der Volumeinheit eines Gases im Zustande eines vollkommenen Gases, also bei einer Temperatur weit über dem Verdichtungspunkt; sodann kann er bedeuten das Volum des trockenen Molecüls, also des eigentlichen wägbaren Elementes ohne Gasform. Von dieser letzten Grösse wissen wir absolut nichts, und der Ausdruck kann nur hier im ersten Sinne gebraucht sein. Aus allem geht hervor, dass die Versuche Naumanns, das Avogadrosche Gesetz mathematisch zu beweisen oder es aus der mechanischen Wärmetheorie abzuleiten, vollkommen verunglückt sind.

Die Ableitung von Zöppritz (Ann. Ch. Pharm. VII. Suppl. S. 348) können wir hier übergehen, da er selbst davon zurückgetreten ist. Es könnte nun sehr betrüben, dass selbst eine mathematische Behandlung keine Gewissheit der Unfehlbarkeit giebt, und dennoch darf man der Mathematik diesen Misserfolg nicht zuschreiben, denn der Fehler liegt im Ansatz und nicht in der Berechnung. Wenn es überhaupt möglich wäre, diesen Beweis mathematisch zu führen, so wäre darin auch der Beweis von der Existenz der Molecüle einbegriffen. Allein dieser Schluss würde keine andere Beweiskraft haben, als jener, den Lucian von dem griechischen Sophisten Timocles anführt: „Es giebt Altäre, folglich giebt es auch Götter.“ Es ist aber einleuchtend, dass erst über die Existenz von Molecülen entschieden sein muss, ehe man damit rechnen kann.

Wenn zwei verschiedene Gase in einem Gefässe durch eine undurchdringliche, aber ohne Reibung bewegliche Zwischenwand getrennt sind, so werden sie diese Wand so lange verschieben, bis der Druck auf beiden Seiten der Wand ein gleicher ist. In diesem Falle haben die Gase das, was wir gleiche Spannung nennen. Es findet sich dann, das die Gase ungleiche specifische Gewichte haben. Nun kommt aber dazu der merkwürdige Umstand, dass diese specifischen Gewichte genau in demselben Verhältniss stehen, als in welchem sie sich chemisch verbinden. Es folgt nun schon hieraus, dass sich die Gase in gleichen Volumen oder in einfachen Multipeln derselben mit einander verbinden, und diese Thatsache wurde auch von Gay-Lussac festgestellt. Beide sind identisch und aus jeder kann die andere erschlossen werden. Verbinden sich gleiche Volumina, so stehen die wägbaren Elemente im Verhältniss der specifischen Gewichte der Gase, denn die specifischen Gewichte für gleiche Volumina sind absolute Gewichte. Wäre diese merkwürdige Entdeckung von Gay-Lussac über die Verbindung der Gase in einfachen Volumverhältnissen nicht hineingekommen, so würden wir uns über die Zahl der Atome oder Molecüle in der Volumeinheit keine Sorge gemacht haben.

Durch eine spätere Erwiderung des Hrn. Prof. Naumann auf S. 862 wird an obigen Entwicklungen nichts geändert. Er sagt,

dass die Temperatur eines Gases von der mittleren lebendigen Kraft der einzelnen Molecüle, von $\frac{mc^2}{2}$ (durch Druckfehler wahrscheinlich $\frac{mc_2}{2}$ geworden) abhänge. Das lehrt uns ganz einfach der Gay-Lussac'sche Ausdehnungsquotient in Verbindung mit dem Mariotte-schen Gesetz, und er behauptet, dass diese Bewegungsgrösse unabhängig sei von der Grösse des Volums, welches ein Gas einnehme. Dieser Satz ist im höchsten Grade zweifelhaft und gründet sich auf die Versuche von Gay-Lussac und Joule, dass ein in ein Vacuum sich ergiessendes Gas keine Temperaturveränderung zeige. Ich werde später auf diesen Punkt zurückkommen und hier nur bemerken, dass die Versuche von Gay-Lussac und Joule nicht beweisend sind, weil in ihren grossen Calorimetern die sich zeigende Abkühlung, wenn sie auch 1° C. betrug, nur als $\frac{1}{10000}$ oder $\frac{1}{1000}$° C. erscheinen konnte, was an einem Thermometer nicht mit Sicherheit wahrgenommen werden kann. Wenn man ein Gas compr'mirt, so erwärmt es sich; lässt man diese Wärme entweichen und zieht den Kolben wieder auf das ursprüngliche Volum zurück, so soll es sich abkühlen; dann kann man es durch Compression wieder erwärmen, und so hätte man durch eine Reihe Compressionen und Ausdehnungen eine unendliche Quelle Wärme, wenn die Luft sich bei der Ausdehnung nicht abkühlt. Es ist also klar, dass der Satz von Hrn. Naumann auf schwachen Füssen steht.

Auch ist die lebendige Kraft eines bewegten Körpers nicht $\frac{mc^2}{2}$ sondern einfach mc^2.

mc^2 ist eine blosse Zahl, weder Pfunde, noch Fusse, noch Fusspfunde. Ein absolutes Maass wird erst daraus, wenn man sie auf Fusspfunde berechnet. Nun ist aber Fallhöhe $= \frac{c^2}{2g}$, also in Fusspfunden ausgedrückt $\frac{mc^2}{2g}$.

Z. B. 3 Pfund mit 30 Fuss Geschwindigkeit stellen ein vergleichbares Maass durch $3.30^2 = 2700$ vor; aber $\frac{2700}{62}$ giebt eine Summe der Bewegung von 43.5 Fusspfunden, d. h. 1 Pfund von 43.5 Fuss Höhe fallend; setzt man $\frac{mc^2}{2}$, so kommen nur 21.77 Fusspfunde heraus, welche nur die Hälfte der eigentlichen Bewegung darstellen.

„Um nun zu beweisen", fährt Hr. Naumann fort, „dass für verschiedene Gase die mittlere lebendige Kraft bei gleicher Temperatur gleich gross ist, habe ich gesagt, dass beim Mischen verschiedener Gase, welche nicht (chemisch) auf einander wirken, die Temperatur unverändert bleibt." Das ist kein Beweis, sondern eine Thatsache, eine

Beobachtung. Erst sehen wir, dass die Gase sich nicht erwärmen, und dann sehen wir, dass sie ihre Spannung einfach addirt haben, und nun wissen wir das, was eben als ein Beweis aufgestellt wurde. Ueberhaupt lassen sich alle mechanischen und physikalischen Vorgänge vollkommen aus der Summe der wägbaren Theile und ihrer Geschwindigkeit erklären, aber nirgends bietet sich eine Gelegenheit, auf die Zahl der Atome oder Molecüle überzugehen. Hr. Naumann schliesst nun mit dem Satze: „Wenn dennoch das Avogadro'sche Gesetz nicht stattfände, so müsste bei gleicher Temperatur die mittlere lebendige Kraft der Molecüle für verschiedene Gase verschieden sein, ohne dass beim Mischen und dadurch erfolgenden häufigen Zusammenstoss ein Ausgleich oder eine Aenderung stattfände."

Wenn das specifische Gewicht des Wasserstoffs 1 ist und das des Sauerstoffs 16, so müssen sich die wägbaren Theile des Wasserstoffs 4 mal so schnell bewegen, als die des Sauerstoffs, denn alsdann ist $16.1^2 = 1.4^2$, was wir gleichen Druck nennen. Wenn man nun wüsste, dass im Wasserstoff gleichviel Molecüle wie im Sauerstoff wären, dann wäre freilich auch bewiesen, dass die verschiedenen Molecüle gleich viel lebendige Kraft besitzen, aber zu diesem Schlusse können wir nicht gelangen Wir nehmen also an, dass sie gleich viel Atome oder Molecüle enthalten, und dann verhalten sich die Geschwindigkeiten umgekehrt wie die Quadratwurzeln der specifischen Gewichte. Dabei bleiben aber Atome und Molecüle immer Hypothesen, und sind kein Dogma, wenn sie gleich von vielen dafür gehalten werden. Für das relative Gewicht der Summe der Molecüle und ihre relative Geschwindigkeit haben wir Anhaltepunkte, aber nicht für ihre Zahl. Wenn nach Hrn. Naumanns obiger Annahme die Kraft der Molecüle verschiedener Gase bei gleicher Temperatur eine verschiedene wäre, so würden sie keinen gleichen Druck haben, sie würden aber dann die bewegliche Zwischenwand so weit verschieben, bis wieder gleicher Druck eingetreten wäre, und dann ein anderes specifisches Gewicht zeigen, als sie jetzt haben. Das wäre aber eine neue Natur der Dinge, die nicht existirt.

23. Friedr. Mohr: Ueber die ungleiche Leitungsfähigkeit der Gase für Wärme.

(Eingegangen am 26. Nov. 1870; vorgelegt i. d. Sitzg. vom 28. Nov. v. Hrn. W.)

Durch die Moleculartheorie stösst jetzt die Chemie so dicht an die Physik, dass sich beide nicht trennen lassen. Ich wollte nun im Folgenden einen Fall erörtern, wodurch eine bisher vollkommen unerklärte Thatsache, nämlich die von Magnus entdeckte ungleiche Leitungsfähigkeit der Gase für Wärme, eine sehr schöne Deutung findet, und wobei es dennoch nicht nothwendig war, von der Zahl der Atome oder Molecüle in einem Gase etwas zu wissen. Diese Arbeit schliesst sich in sofern an die vorhergehende über die mathematische Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes an.

Der Druck, welchen ein Gas gegen eine Wand ausübt, den wir Spannung nennen und mit Quecksilberhöhen messen, ist die Summe der Anstösse, welche die wägbaren Theile des Gases gegen die Wand ausüben. Die vollkommene Elasticität des Gases bedingt, dass hierbei kein Theil der Bewegung in Wärme umgesetzt werde. Die Spannung des Gases bleibt immer dieselbe. Sie hängt von der Temperatur des Gases und der Natur des chemischen Elementes ab.

Bei gleicher Spannung enthalten die Gase sehr ungleiche Mengen wägbarer Substanz, und diese wird durch das specifische Gewicht des Gases ausgedrückt. Die absolute Summe der Bewegung des auf eine Wand anstossenden Gases besteht aus dem Product von dem Gewichte der wägbaren Substanz mit dem Quadrate der Geschwindigkeit. Sind nun die specifischen Gewichte oder Massen ungleich, so müssen nothwendig auch die Geschwindigkeiten ungleich sein, damit der gleiche Druck daraus hervorgehe.

Ist allgemein die Masse eines Gases m und seine Geschwindigkeit c, und eines andern Gases M und C, so ist wegen der gleichen Spannung

$$mc^2 = MC^2, \text{ woraus}$$
$$c^2 : C^2 = M : m \text{ oder}$$
$$c : C = \sqrt{M} : \sqrt{m}$$

d. h. bei gleichem Drucke verhalten sich die Geschwindigkeiten der Gasatome oder Molecüle umgekehrt, wie die Quadratwurzeln ihrer specifischen Gewichte.

Nehmen wir das leichteste Gas, den Wasserstoff, als Einheit des specifischen Gewichtes, und weil es aus demselben Grunde die grösste Geschwindigkeit der Atome haben muss, und setzen wir diese Geschwindigkeit = 100, so erhalten wir die folgenden relativen Geschwindigkeiten der Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck:

Substanz.	A Spec. Gewicht.	$\sqrt{A}$	Relative Geschwind. Wasserstoff = 100. $\left(\frac{100}{\sqrt{A}}\right)$
Wasserstoff . . .	1	1	100.
Ammoniak	8,5	2,915	34,3
Wasser	9	3	33,3
Stickstoff	14	3,74	26,8
Kohlenoxyd . . .	14	3,74	26,8
Luft	14,5	3,807	26,3
Sauerstoff	16	4	25
Schwefelwasserstoff .	17	4,13	24,2
Salzsäure	18,25	4,272	23,4
Kohlensäure . . .	22	4,69	21,4
Chlor	33,5	5,958	16,7
Bromwasserstoff . .	40,5	6,364	15,7
Jodwasserstoff . .	64	8	12,5
Brom	80	8,94	11,2
Jod	127	11,269	8,87

Es fragt sich nun, ob wir irgend einen experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung haben. Die Fortpflanzung der Wärme durch Gase wird ausser durch die Strahlung auch durch die Berührung der Gase bewirkt. Das auf den warmen Körper aufstossende Theilchen empfängt von diesem einen Theil seiner Wärmebewegung und trägt sie durch Anstoss auf eine andere nicht so warme Wand über. Es ist also einleuchtend, dass diejenigen Gase, welche die grösste Geschwindigkeit haben, welche also auch die meisten Anstösse machen, die grösste Menge Wärme abführen. Damit stimmt im Allgemeinen die bekannte Erfahrung, dass der galvanische Leitungsdraht am schwierigsten im Wasserstoffgas glüht, weit leichter in Luft, Sauerstoff und Kohlensäure. Nun besitzen wir auch eine Reihe von Versuchen über die Erkaltungszeit verschiedener Gase von Magnus*). Die Erkaltungszeit steht offenbar im umgekehrten Verhältniss mit der Leitungsfähigkeit der Gase, denn je besser sie die Wärme leiten, desto rascher müssen die warmen Körper im Gas erkalten. Magnus machte den Versuch in der Art, dass er Luftströmungen möglichst ausschloss. Er brachte ein Thermometer in eine mit verschiedenen Gasen umgebene Glasröhre, setzte dann diese einer constanten Temperatur von 100° C. in siedendem Dampfe aus, und beobachtete mit der Uhr in welcher Zeit das Thermometer von 20° auf 80° und in einer zweiten Reihe von 20° auf 90° stieg. Hier geschah die Uebertragung der Wärme durch das zwischenliegende Gas. Seine Resultate waren folgende:

*) Pogg. Ann. 112, 502.

Es waren erforderlich um das Thermometer zu erwärmen:

in	von 20—80° C.	von 20—90° C.
Wasserstoff . . .	1 Minute	1,41 Minuten.
Luft	3,5 „	5,23 „
Ammoniak . . .	3,5 „	5,37 „
Kohlensäure . . .	4,25 „	6,37 „

Berechnen wir nun diese Resultate in der Art, dass wir die Leitungsfähigkeit des Wasserstoffs = 100 setzen, und die andern Gase als umgekehrte Werthe, indem wir 100, resp. 141, durch die Erwärmungszeiten dividiren, so ergeben sich folgende Zahlen:

Substanz.	Berechnete Geschwindigkeit		
	aus der Versuchsreihe 20—80° C.	aus der Versuchsreihe 20—90° C.	aus dem spec. Gewichte nach dem Verf.
Wasserstoff . .	$\frac{100}{1} = 100$	$\frac{141}{1,41} = 100$	100
Luft	$\frac{100}{3,5} = 28,5$	$\frac{141}{5,23} = 26,9$	26,72
Ammoniak . .	$\frac{100}{3,5} = 28,5$	$\frac{141}{5,37} = 26,3$	34
Kohlensäure . .	$\frac{100}{4,25} = 23,5$	$\frac{141}{6,57} = 22,2$	21,4

Die Uebereinstimmung ist mehr wie zufällig, in Betracht dass die Messung der Erwärmungszeiten auch keine sehr scharfe ist und von Magnus nur in $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2}$ Minuten angegeben wird. Die in der obigen Tafel von Magnus aufgeführten Decimalen sind die von mir aus 3 und 4 Versuchen berechneten Mittelwerthe.

Wasserstoff, Luft und Kohlensäure stimmen ausgezeichnet. Für Luft berechnete Geschwindigkeit 26,72, aus Magnus Versuchen 26,9; für Kohlensäure berechnet 21,4, aus Magnus Versuchen 22,2. Die Uebereinstimmung geht im ersten Falle bis auf 0,18 Proc., im zweiten auf 0,8 Proc. Ammoniak stimmt weniger gut, im günstigsten Falle um 5,5 Proc. Ammoniak und Luft, deren specifische Gewichte sich wie 8,5 und 14,5 verhalten, haben bei Magnus gleiche Erwärmungszeiten. Wenn wir jedoch finden, dass in derselben Versuchsreihe mit Wasserstoff die Zahlen 1,5, 1,25 und 1,4 Minuten vorkommen, so erkennt man, dass kleine Abweichungen wohl zu übersehen sind. Die specifischen Gewichte von Wasserstoff und Kohlensäure verhalten sich wie 1 : 22, dagegen von Ammoniak und Luft wie 1 : 1,7. Nun kommt noch hinzu, dass vom specifischen Gewichte die Quadratwurzel gezogen wird, wodurch das Verhältniss noch mehr abgeschwächt wird. Die Differenz der Quadratwurzeln beträgt bei Wasserstoff und Kohlen-

säure 3,6904, dagegen bei Luft und Ammoniak nur 0,804, ist also im ersten Falle mehr wie 12mal so gross. Die grösste Uebereinstimmung zwischen Versuch und Theorie findet also dort statt, wo die Wahrscheinlichkeit eines richtigen Resultates die grösste ist. Wir können also aus diesem Grunde die Magnus'schen Versuche als einen experimentellen Beweis für den Satz ansehen, dass sich bei den verschiedenen Gasen die wägbaren Theile bei gleichen Constanten mit Geschwindigkeiten bewegen, die im umgekehrten Verhältniss der Quadratwurzeln ihrer specifischen Gewichte stehen, ohne dass wir einen Uebergang auf die Zahl der Atome oder Molecüle finden.

Hierher gehört auch die bekannte Erscheinung, dass derselbe galvanische Strom durch einen gleich dicken Platindraht geführt im kohlensauren Gase Glühen erregt, im Wasserstoff aber noch nicht. Bunsen führt dieselbe Erscheinung in seinen gasometrischen Methoden (S. 265) für Kohlensäure und Sauerstoff an, wo der Platindraht immer zuerst in der Kohlensäure glühte und erklärt die Erscheinung dahin, dass die Kohlensäure unter dem gemeinschaftlichen Einfluss von Leitung und Strahlung ihre Wärme schwieriger abgiebt, als Sauerstoffgas. An die Stelle dieser Erklärung setzen wir nun die bestimmtere, dass das kohlensaure Gas vermöge der geringeren Geschwindigkeit seiner Gasatome im Verhältniss zum Sauerstoff wie 21,4 zu 25 den Platindraht seltener berührt und ihm also weniger Wärme entzieht. Der Wasserstoff ist durch diese grosse Geschwindigkeit seiner Atome in den Ruf eines metallischen Körpers gekommen, und in der That haben auch Kalium und Natrium in ihrer Molecularbewegung, wie ich an einer andern Stelle nachgewiesen habe, eine grosse Aehnlichkeit mit Wasserstoff.

Die meisten Schriftsteller über physikalische Chemie nehmen an, dass die absolute (von — 273° C. an gerechnete) Temperatur der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung proportional sei. Es lässt sich aber nachweisen, dass ausser der Wärmebewegung in jedem Gase eine weit grössere Menge einer andern lebendigen Kraft vorhanden ist, die nicht Wärme ist, welche die Flüchtigkeit, Vergasbarkeit, Schmelzbarkeit und andere Qualitäten des Körpers bedingt, und welche ich chemische Bewegung genannt habe.

Beweis. 2 Liter Wasserstoffgas wiegen 0,17878 Grm. und 1 Liter Sauerstoff wiegt 1,43028 Grm. Ihre mittlere specifische Wärme beträgt 0,2371 gegen Wasser als Einheit. Bei 0° besitzen beide Gase 273° absolute Temperatur. Die Summe der darin enthaltenen Wärme beträgt also $273 \cdot 1{,}60906 \cdot 0{,}2371 = 104{,}13$ Wärmeeinheiten. Verbrennt man die 3 Liter oder 1,60906 Grm. Knallgas, so entwickeln sie, weil 1 Grm. Wasserstoff oder 9 Grm. Knallgas 34462 Wärmeeinheiten ausgeben, $\frac{34462 \cdot 1{,}60906}{9} = 6161{,}2$ W.-E.

Die Summe dieser Wärme muss nun vorher in dem Knallgas in irgend einer Form vorhanden gewesen sein, weil eine Bewegung nicht aus Nichts entstehen kann. Auch sind die Zeiten vorbei, wo man bei solchen Vorkommnissen sagte, die Wärme ist eine Folge der chemischen Verbindung. Wir messen jetzt die Wärme und finden ihren Austritt jedesmal mit dem Verluste gewisser Eigenschaften, Flüchtigkeit, Schmelzbarkeit etc. in enger Verbindung. Statt des permanenten Knallgases haben wir flüssiges Wasser. Die chemische Verbindung ist nur die Bedingung, aber nicht die Ursache der Wärmeentwicklung. Aus den 3 Liter Knallgas sind 6057,07 Wärmeeinheiten mehr ausgetreten, als in Gestalt der Wärme darin vorhanden waren. Es muss also eine Form der Bewegung, welche vorher nicht Wärme war, durch den Act der Verbindung und die gleichzeitige Umwandlung der Eigenschaften der Bestandtheile in gemeine Wärme umgesetzt worden sein. Es resultirte daraus der Körper Wasser, der aber selbst noch eine gewisse Menge Wärme und Affinität enthält, wie aus seinem Schmelz- und Siedepunkte hervorgeht. Die einfachsten chemischen Vorgänge werden unverständlich bleiben, wenn man nicht nach dem Gesetze der Erhaltung der Kraft zugiebt, dass jede Bewegung, also auch Wärme, nicht entstehen, sondern nur durch Umwandlung einer bereits vorhandenen anderen Bewegung auftreten kann. Wir schwärmen mit der Chemie ins Weite der Thatsachen und können nicht erklären, warum Zinkoxyd schwerer schmelzbar ist als Zink.

Wenn 1 Grm. gelber Phosphor bei seiner Verbindung mit Sauerstoff 883 Wärmeeinheiten mehr ausgiebt, als 1 Grm. rother Phosphor, dabei aber gleich viel Sauerstoff verbraucht wird und gleich viel Phosphorsäure entsteht, so können diese 883 Wärmeeinheiten nur in den verschiedenen Eigenschaften des Phosphors gelegen haben, und zwar in seiner Schmelzbarkeit bei 44° C. gegen 250° C., in seinem geringeren specifischen Gewicht von 1,826 gegen 2,100, in seiner grösseren Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff. Diese 883 Wärmeeinheiten würden allein das eine Gramm Phosphor bei seiner specifischen Wärme von 0,202 (Kopp, Ann. Chem. Pharm. 3 Suppl. S. 291) um $\frac{883}{0,202}$ d. h. um 4371° C. erhöht haben. Man hat sich deshalb vor der Erklärung chemischer Vorgänge mit dem Gedanken vertraut zu machen, dass in den chemischen Stoffen Bewegungen eigner Art von ungeheurer Grösse vorhanden sind, die nicht Wärme sind, aber durch den chemischen Vorgang in Wärme umgesetzt werden und als Verbrennungswärme austreten. Die permanente Gasform der einfachen Gase gehört ebenfalls hierhin; sie ist nicht Wärme, wird aber dazu bei der Verbrennung.

---

24. H. Vogel: Ueber die Lichtempfindlichkeit des rothen Blutlaugensalzes.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Es ist bekannt, dass die Lösung des rothen Blutlaugensalzes sich alsbald zersetzt, indem sich gelbes Blutlaugensalz und ein blauer Niederschlag, angeblich Berliner Blau, bildet. Schon der Entdecker des rothen Blutlaugensalzes, Gmelin, beobachtete dieses. Eben so ist bekannt, dass organische Substanzen diese Zersetzung erheblich beschleunigen. Es scheint aber bis jetzt der Aufmerksamkeit der Forscher entgangen zu sein, dass das Licht eine Hauptursache der Zersetzung dieses Salzes ist. Dieses constatirte ich neuerdings durch eine Anzahl Experimente, die ich hier kurz anführen will.

Stellt man eine Lösung von 1 Theil frischem Ferridcyankalium in 10 Theilen Wasser an das Tageslicht, so beobachtet man schon nach einigen Stunden Belichtung eine dunklere Färbung der Lösung, die sich leicht durch Vergleichung mit einer im Dunkeln aufbewahrten Probe constatiren lässt. Während die frische Lösung mit Eisenoxydsalzen keinen Niederschlag giebt, erzeugt die belichtete Probe darin sofort einen blauen Niederschlag, jedenfalls Berliner Blau, und mit Uransalzen die bekannte braune Färbung des Ferrocyan-Urans; sie zeigt also die Reactionen des gelben Blutlaugensalzes, und lässt sich demnach annehmen, dass bei der Belichtung eine Reduction erfolgt. Wie lichtempfindlich diese Lösung des Ferridcyankaliums ist, geht am besten daraus hervor, dass schon eine Belichtung von 30 Secunden im Sonnenschein hinreicht, um eine Bildung von gelbem Blutlaugensalz zu bewirken, die sich durch Eisenchlorid-Lösung constatiren lässt. Setzt man die Belichtung einige Zeit fort, so scheidet sich mit der Zeit eine geringe Menge eines schwarzblauen Niederschlags aus, ähnlich wie dies auch bei der freiwilligen Zersetzung des rothen Blutlaugensalzes bei Gegenwart organischer Körper geschieht.

In gelbem Licht habe ich keine Zersetzung der rothen Blutlaugensalzlösung constatiren können. Eben so wenig war ich bis jetzt im Stande, eine Zersetzung des festen Salzes im Licht zu constatiren, obwohl ich glaube, dass letztere nach längerer Zeit unter dem chemisch intensiveren Lichte der Sommermonate stattfindet.

Ich habe versucht, diese Reactionen zur Erzeugung von photographischen Bildern zu benutzen. Ich liess Papier auf einer 10procentigen Lösung von Ferridcyankalium schwimmen und trocknete es im Dunkeln. Dieses Papier gab, unter einem Negativ belichtet, bei kurzer Lichtwirkung nur schwache Spuren eines Bildes, die jedoch durch Eintauchen in Eisenchlorid-Lösung kräftig blau hervortraten, indem das durch das Licht erzeugte gelbe Blutlaugensalz mit dem Eisenchlorid Berliner Blau

bildete*). Taucht man die belichteten Papiere statt in Eisenoxydlösung in eine Uranoxydlösung, so bildet sich ein Niederschlag von Ferrocyan-Uran, und liefert dieser ein Bild von angenehmer brauner Farbe.

Belichtet man ein Ferridcyankaliumpapier sehr lange unter einem Negativ, so tritt schliesslich ein blasses schwarzblaues Bild auf, das sich durch blosses Waschen in Wasser leicht fixiren lässt.

Für die praktische Photographie sind diese Reactionen, da die Haltbarkeit der Cyanverbindungen zweifelhaft ist, vorläufig noch nicht von Bedeutung, wohl aber für den Fabrikanten chemischer Präparate, dem jedenfalls zu rathen ist, seine rothen Blutlaugensalzlösungen im Dunkeln resp. nur bei Lampenlicht abdampfen und krystallisiren zu lassen.

Für den analytischen Chemiker dürfte es sich empfehlen, die Lösungen der rothen Blutlaugensalze in gelben Flaschen aufzubewahren. Vorausgesetzt ist dabei freilich, dass die Auflösung mit Hülfe völlig reinen Wassers dargestellt ist. Sehr oft aber enthält das destillirte Wasser organische Substanzen (ich erinnere an die Priestley'sche Materie), und diese veranlassen eine Zersetzung der Salze auch im Dunkeln. Es ist höchst wahrscheinlich dass eine ganze Reihe anderer Verbindungen, von denen man behauptet, sie zersetzen sich freiwillig, in ähnlicher Weise wie das rothe Blutlaugensalz lichtempfindlich sind.

---

20. V. Wartha: Vorlesungsversuche.

(Eingegangen am 16. u. 20. Jan., verl. in der Sitz. von Hrn. Wichelhaus.)

A. Kekulé beschreibt (d. Ber. III. pag. 419) einen höchst sinnreichen, aber trotzdem complizirten und nicht gefahrlosen Apparat, um gewisse Verbrennungserscheinungen, hauptsächlich aber die sogenannten umgekehrten Flammen zu demonstriren. Der Apparat ist nur für eine Flamme eingerichtet, und will man die reciproke Verbrennung zweier Gase gleichzeitig zeigen, so sind zwei derartige Vorrichtungen nöthig. Auch bemerkt Kekulé, dass es ihm nicht gelungen ist, Luft in Leuchtgasatmosphäre zu verbrennen. Wie übrigens eine Luftflamme leicht zu erhalten ist, hat schon früher Hofmann an einem Argand'schen Brenner gezeigt (d. Ber. II. pag. 237); schliesslich hat Thomsen einen einfachen Apparat konstruirt, (d. Ber. III. pag. 930) um in demselben Wasserstoff in Sauerstoff und umgekehrt

*) Aehnliche Bilder sind in ganz anderer Weise von Herschel 1840 dargestellt worden, indem er Eisenchlorid als lichtempfindliche Substanz benutzte und das durch das Licht gebildete Eisenchlorür durch Behandlung mit rothem Blutlaugensalz sichtbar machte. Es entsteht so ein Bild in Turnbullblau.

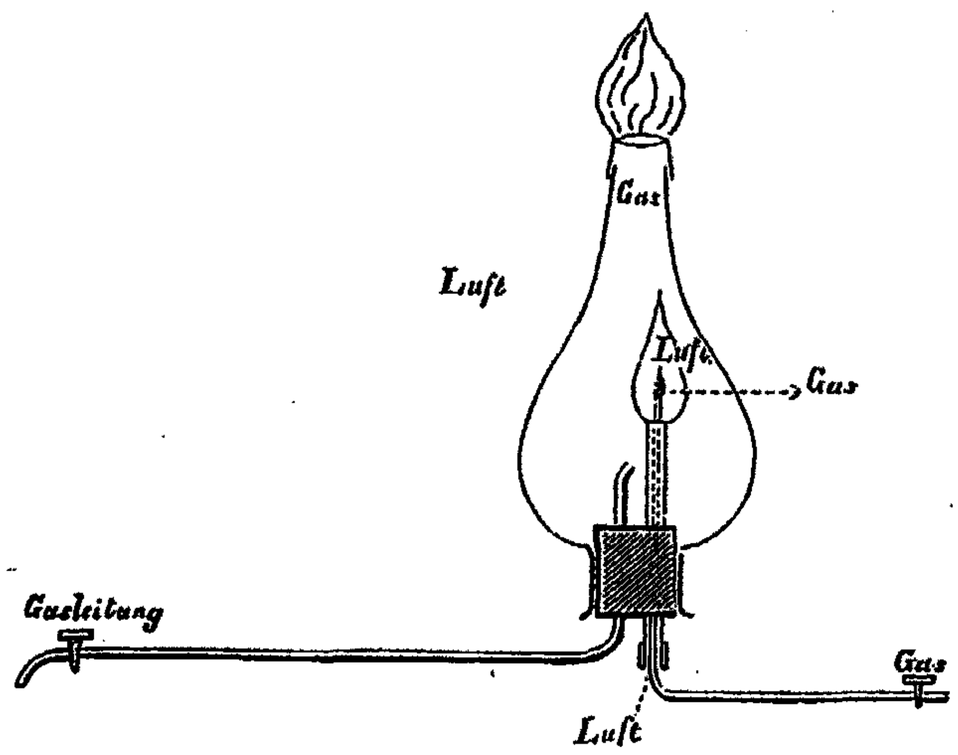
verbrennen zu können. Wer diesen letzterwähnten Versuch ausführt, wird sich überzeugen, dass abgesehen davon, dass zwei oder wenigstens ein Gasometer verwendet werden müssen, auch die entstehenden Flammen so klein sind, dass man dieselben auf grössere Entfernung fast gar nicht mehr sieht. Ebenso ist das abwechselnde Entzünden und Verlöschen dieser beiden Gase nur mit grösster Vorsicht auszuführen und gelingt sehr häufig nicht. Ich will nun in Folgendem einen Apparat beschreiben, der ungemein einfach in seiner Construction, zunächst gar keine Gasometer verlangt, beliebige Zeit hindurch 3 bis 4 Zoll hohe umgekehrte Flammen liefert, und in welchem das abwechselnde Brennen zweier Gase in einander mit der grössten Leichtigkeit sicher und schnell gezeigt werden kann.

Zu dem Versuche eignet sich am besten ein ausgebauchter Cylinder, wie man solche bei Petroleumlampen verwendet; in die untere Oeffnung wird ein zweifach durchbohrter Kork gesteckt, in welchem ein Glasrohr von ungefähr 2—3^{mm} Oeffnung und in einer Entfernung von 5—6^{mm} von demselben ein Metallrohr (am besten ein Korkbohrer) von 12^{mm} Oeffnung befestigt ist. Ueberhaupt kann man als Bedingung anempfehlen, dass das Luftzuströmungsrohr so weit sein muss, dass die daneben angezündete 2—3 Zoll hohe Gasflamme ruhig brennt und leuchtet. Man bringt nun das Ende des zur Spitze ausgezogenen Glasrohres mit der Gasleitung mittelst eines Gummischlauches in Verbindung, zündet das ausströmende Gas an und regulirt die Flamme auf ungefähr 2—3 Zoll Höhe. Nun stülpt man auf die brennende Gasflamme den gut passenden Cylinder und dreht den Gashahn vollends auf. Die Flamme erlischt nun an der Spitze des Gasleitungsrohres, während die durch den erzeugten Zug einströmende Luft mit schöner, wenig leuchtender Flamme weiter brennt, welche man durch theilweises Zuhalten des Zuströmungsrohres beliebig verkleinern kann. Man zündet nun das aus der mit einer Schutzkappe von dünnem gerollten Kupferblech versehenen Cylinderöffnung ausströmende Gas ebenfalls an und hat nun die umgekehrte Erscheinung von dem im Innern des Cylinders vorgehenden Prozesse. Dreht man nun langsam den Gashahn zurück, so verschwindet die Flamme an der Cylinderöffnung, und die Luftflamme wandert zur Gasöffnung, aus welcher das ausströmende Gas mit leuchtender Flamme wieder brennt. Dieser Vorgang kann mit grösster Sicherheit beliebige Male wiederholt werden. Auf einen Umstand muss ich jedoch noch aufmerksam machen. Das vollständige Gelingen des Versuches hängt nämlich nicht nur von dem Grössenverhältniss der Aus- und Einströmungsöffnung ab, sondern auch von der relativen Stellung beider zu einander. Ich habe gefunden, dass die günstigste Entfernung 12^{mm} beträgt, von Rand zu Rand der Ausströmungsrohre gemessen; auch ist es gut, die ausgezogene Spitze des Gasleitungsrohres ganz wenig dem Luftbrenner zuzuneigen. Man

kann dann, um das Flackern der Luftflamme zu verringern, die geneigte Spitze von derselben ab- und vor dem Wiederanzünden des Leuchtgases durch Drehung leicht wieder zuwenden.

Man ersieht aus der Zusammenstellung des Apparates, dass derselbe vollständig gefahrlos ist; denn es kann niemals der Fall eintreten, dass das Gemenge des Gases mit Luft entzündet werden muss, wie dies bei Kekulé's Apparaten mittelst des Inductions-Funkens geschehen kann. Man sieht ferner aus dem Umstande, dass die Luftflamme von unten aus zugänglich ist, dass verschiedene Flammenfärbungen, Reduktions- und Oxydations-Erscheinungen sehr leicht gezeigt werden können. So kann man die Luftflamme durch Hinzubringen von flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffen, die man mittelst eines Bäuschchens von Asbest in die Flamme einführt, zum starken Leuchten oder Russen bringen. Klopft man unter dem Luftzuströmungsrohr Flanellstückchen, welche mit gewissen Salzen imprägnirt sind, tüchtig zwischen den Händen aus, so erhält man die beliebigsten Flammenfärbungen, besser als durch Einführung der betreffenden Substanzen vermittelst des Platindrahtes.

Interessant ist die Erscheinung, wenn man in die brennende Luftflamme von unten durch das Metallrohr ein 2 Millim. weites Glasrohr einführt, welches mit der Gasleitung in Verbindung ist und an welchem das Gas als kleines, etwa 2 Centim. hohes Flämmchen brennt.



Man hat nun abermals eine umgekehrte Flamme; das Gas brennt nämlich innerhalb des Luftmantels; schiebt man die Röhre höher, so verlischt das Gas, beim Herunterziehen entzündet sich dasselbe wieder

und bildet nun eine wahrhaft umgekehrte Flamme, nämlich einen glühenden Kegel, dann einen nicht brennenden Kegel mit brennendem Mantel; gerade das Gegentheil einer Kerzenflamme.

II. Gewichts-Ab- und Zunahme durch successive Reduction und Oxydation.

Die von Thomsen (d. Ber. III. pag. 932) angegebene Reduktion und Oxydation des Kupferoxyds, kann man auch sehr leicht und höchst lehrreich mit Leuchtgas und Luft zeigen. Man befestigt den Glasstab und Platindraht mit dem nach Thomsen dargestellten Kupferoxydcylinder an eine Wage und bringt das Ganze in's Gleichgewicht. Nun versenkt man den Cylinder, ohne ihn von der Wage zu nehmen, in die leuchtende Flamme eines einfachen oder besser dreifachen Brenners. Augenblicklich beobachtet man die von Hofmann für eine blanke Kupferoberfläche angegebenen Farbenerscheinungen. Nimmt man nun die Flamme weg und lässt einen kalten Gasstrom auf das Kupferoxyd wirken, so glüht dasselbe so lange als noch unzersetztes Oxyd vorhanden ist, dabei wird es bedeutend leichter und die Wage kommt aus dem Gleichgewicht. Oeffnet man nun die Luftzuströmungsöffnungen des Brenners und bespült den Cylinder mit der Oxydationsflamme, so geht die Wage wieder zurück. Dieser Vorgang kann beliebig wiederholt werden.

III. Verbrennung des Magnesiums in Kohlensäure.

Zur einfachen und sichern Ausführung dieses bekannten Versuches benutze ich folgende Einrichtung: Ein gewöhnliches Sodawasser-Syphon wird umgekehrt an einem eisernen Ringgestell aufgelegt und die Ausströmungsöffnung mit einem Gummischlauch versehen. Der Schlauch wird an ein Glasrohr geschoben, an welchem ein Kork steckt, über den ein gewöhnlicher Argandlampencylinder gestülpt wird. Durch beliebigen Druck mit der Hand kann man verschieden grosse Mengen Kohlensäure in den Cylinder leiten, in welchem man den glühenden Magnesiumdraht versenkt, mit dem man einigemal die Wände des Cylinders berührt, wobei sich Magnesia und Kohle in so grosser Menge an das Glas absetzen, dass man nicht nöthig, hat die letztere erst mit Salzsäure sichtbar zu machen, wie dies angegeben wird.

---

26. E. v. Sommaruga: Ueber die Naphtylpurpursäure und ihre Derivate.

(Eingegangen am 17. Januar 1871; verl. in d. Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Hlasiwetz hatte gefunden, und in einer vorläufigen Notiz veröffentlicht, dass wenn man das Binitronaphtol mit Cyankalium in

eine Naphtylpurpursäure verwandelt, sich gleichzeitig ein blauer, Indigo ähnlicher Körper bildet.*) Die Entstehung einer solchen Verbindung hatte ich später bei der Darstellung der Kresylpurpursäure gleichfalls bemerkt,**) musste aber auf ihre Untersuchung verzichten, da ihre Menge sehr gering und, wie es schien, sehr wechselnd war. Das Binitronaphtol dagegen gab eine reichlichere Ausbeute, und da die blaue Verbindung möglicherweise aus der Naphtylpurpursäure hervorging, so gewann ein genaueres Studium der ganzen Reaction ein erhöhtes Interesse. Im folgenden theile ich die Resultate einer hierauf bezüglichen, von Hlasiwetz veranlassten Untersuchung im Auszuge mit.

Die naphtylpurpursauren Salze entstehen genau so, wie die phenyl- und kresylpurpursauren. Sie sind dunkelgoldbraun mit grünem Metallglanze. Das Kalisalz, aus dem die übrigen dargestellt wurden, ist krystallinisch. Die Säure selbst lässt sich so wenig isoliren, wie die andern bisher bekannten Purpursäuren.

Zersetzt man Binitronaphtol mit Cyankalium in alkoholischer Lösung, so entsteht nur naphtylpurpursaures Salz.

Erfolgt die Umsetzung des Binitronaphtols dagegen in wässeriger Lösung, so bildet sich neben der Naphtylpurpursäure auch noch jener blaue Körper, der vorläufig „Indophan" genannt sein soll.

Die Analysen der naphtylpurpursauren Salze ergeben für sie die Formel $C_{11}H_7N_3O_4$

Aus dieser Formel folgt die Bildungsgleichung:

$$\underbrace{C_{10}H_6(NO_2)_2O}_{\text{Binitronaphtol}} + 2CNH + H_2O = \underbrace{C_{11}H_7N_3O_4}_{\text{Naphtylpurpursäure}} + CO_2 + H_3N$$

für die Bildung der Phenyl- und Kresylpurpursäure dagegen hat man

$$\underbrace{C_6H_3(NO_2)_3O}_{\text{Trinitrophenol.}} + 3CNH + H_2O = \underbrace{C_8H_5N_5O_6}_{\text{Phenylpurpursäure.}} + CO_2 + H_3N$$

$$\underbrace{C_7H_5(NO_2)_3O}_{\text{Trinitrokresol.}} + 3CNH + H_2O + \underbrace{C_9H_7N_5O_6}_{\text{Kresylpurpursäure.}} + CO_2 + H_3N$$

Es ergiebt sich hiernach, dass die Menge der sich an der Reaction betheiligenden Cyanverbindung sich nach der Anzahl der NO_2Gruppen richtet, welche die nitrirte Verbindung enthält.

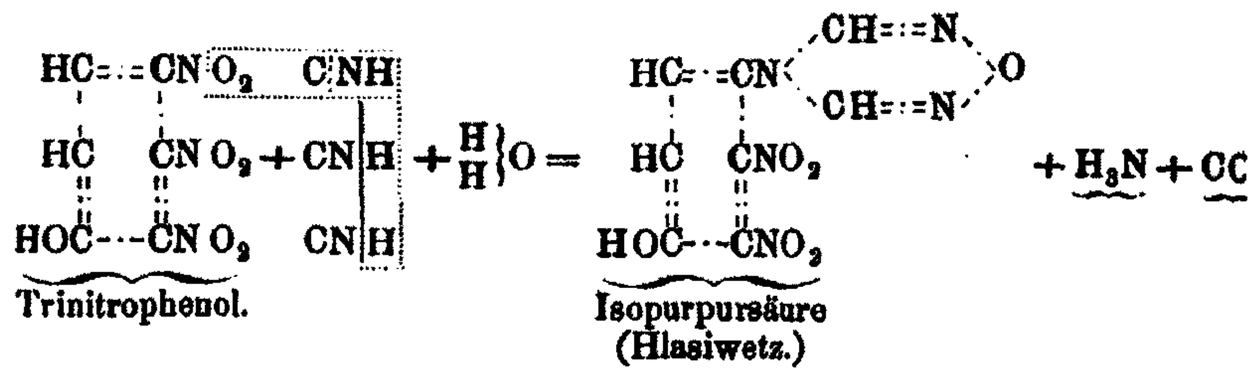
Damit im Widerspruche scheint die Bildung der von Pfaundler und Oppenheim aus Binitrophenol erhaltenen „Metapurpursäure" zu stehen, für welche das Schema gegeben wurde:

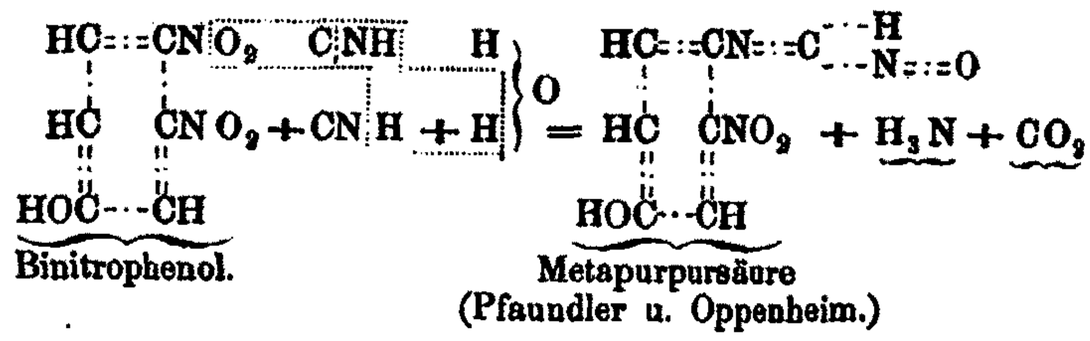
$$\underbrace{C_6H_4(NO_2)_2O}_{\text{Binitrophenol.}} + 3CNH + H_2O = \underbrace{C_8H_6N_4O_4}_{\text{Metapurpursäure.}} + CO_2 + H_3N$$

Ich habe mich jedoch bei einer, mit Hrn. Benedikt gemeinschaftlich ausgeführten Wiederholung der Untersuchung von Pfaundler und Oppenheim überzeugt, dass das metapurpursaure Kali die

*) Anzeigen der Wiener Akademie 1869, p. 118.
**) Wiener Akad. Ber. Bd. 60, p. 140.

Formel $C_7H_4KN_3O_4$ und nicht $C_8H_6KN_4O_4$ besitzt, und es darf als bewiesen betrachtet werden, dass die sogenannten Purpursäuren keineswegs immer von schematisch gleicher Zusammensetzung sind, sondern dass sich diese richtet nach der Nitroverbindung, von der man ausging. Man kann sich beispielsweise die Umsetzung in folgender Weise versinnlichen:





Es wäre sonach die Phenylpurpursäure von dem Trinitrophenol dadurch unterschieden, dass in ihr $C_2H_2N_3O$ für NO_2 steht; in der Metapurpursäure dagegen befände sich für NO_2: CHN_2O. Die Purpursäuren sind ohne Zweifel zugleich Nitroverbindungen, und zwar enthalten sie um 1 Molekül NO_2 weniger, als die Nitroverbindungen, aus denen sie entstanden sind. Die Umsetzung von Tri-, Bi- und Mononitroverbindungen verliefe nach folgenden allgemeinen Schematen:

$C_n H_m (NO_2)_3 O_p$	$C_n H_m (NO_2)_2 O_p$	$C_n H_m (NO_2) O$
$- C_2 H_2 N_3$	$+ C_2 H_2 N_2$	$+ C H N$
$- H_2 O$	$+ H_2 O$	$+ H_2 O$
$= C_{n+2} H_{m-4} (NO_2)_3 N_3 O_{p+1}$	$= C_{n+2} H_{m+4} (NO_2)_2 N_2 O_{p+1}$	$= C_{n+1} H_{m+3} (NO_2) N O_{p+1}$
$- C O_2$	$- C O_2$	$- C O_2$
$- H_3 N$	$- H_3 N$	$- H_3 N$
$= C_{n+2} H_{m+2} (NO_2)_3 N_3 O_{p-1}$	$= C_{n+1} H_{m+1} (NO_2)_2 N O_{p-1}$	$= C_n H_m (NO_2) O_{p-1}$

($p - 1 = 0$ für einatomige Alkohole).

Hieraus würde folgen, dass einfach nitrirte Verbindungen Derivate geben müssten, welche statt der Gruppe NO_2 die Gruppe NO enthalten, und z. B. wäre für Mononitrophenylalkohol der Vorgang:

$$C_6H_5(NO_2)O + CNH + H_2O = C_6H_5(NO)O + H_3N + CO_2.$$

Der direkte Versuch, den ich mit den beiden isomeren Mononitrophenolen ausgeführt habe, zeigt jedoch, dass sie unter denselben

Bedingungen, wie den bei Bi- und Trinitroverbindungen eingehaltenen, gar nicht umsetzbar sind, sondern nur in die Kalisalze verwandelt werden. Die Umsetzung scheint erst dann erfolgen zu können, wenn durch das Vorhandensein zweier oder mehrerer (NO_2)Gruppen die ganze Verbindung zersetzlicher geworden ist.

Die naphtylpurpursauren Salze geben mit Salpetersäure oxydirt ein Gemenge von Mono- und Binitronaphtol.

Mit Aetzkali in der Hitze behandelt, entsteht aus ihnen Hemimellithsäure, Phtalsäure und Benzoësäure.

Auch das Indophan muss als ihr Umsetzungsprodukt betrachtet werden.

Die beste Methode, diese interessante Verbindung rein zu gewinnen, ist folgende: Man bringt in einen geräumigen Kolben etwa 30 Gramm Binitronaphtol, dazu etwa 2 Liter Wasser, erhitzt bis zum Sieden, und trägt soviel Ammoniak ein, bis man eine vollständige Lösung erzielt hat. In diese tröpfelt man die heisse, concentrirte Lösung von 45 Gramm reinem Cyankalium. In etwa 10 Minuten ist die Reaktion beendet. Man bringt sofort alles auf ein gut durchlassendes Filter, und wäscht den Niederschlag, der zurückbleibt, solange mit siedendem Wasser, bis dieses ungefärbt abläuft. Das Präparat erscheint nun als ein violetter Schlamm mit prächtig grünem Metallglanze. Es ist inzwischen noch keineswegs rein, sondern im Wesentlichen ein Gemenge von freiem Indophan und dessen Kaliumverbindung. Wäscht man es lange noch mit siedendem Wasser, so beginnt dieses sich wieder zu färben, von einer Spur aufgelöster Verbindung; ein kleiner Zusatz von kohlensaurem Kalium zu dem Waschwasser verhindert diese Lösung, während doch eine kleine Menge das Ablaufende bräunlich färbender Verunreinigung entfernt wird. Zur Gewinnung des reinen Indophan's wird nun der Niederschlag vom Filter genommen, und in einem Kolben mit sehr verdünnter Salzsäure erhitzt, wieder filtrirt und so lange gewaschen, bis im Filtrat keine Salzsäure mehr nachzuweisen ist. Soll die Kaliumverbindung dargestellt werden, so wird das gut ausgewaschene Rohpräparat ebenso in einem Kolben mit wässriger Kalilauge erhitzt, filtrirt und bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion gewaschen. Ebenso erzeugt man aus einem Schlamm von reinem Indophan durch Behandlung mit Natronlauge die Natriumverbindung. Diese beiden Verbindungen sind es vornehmlich, die so Indigo-ähnlich aussehen. Bei der trockenen Substanz tritt der starke Kupferschimmer noch viel schöner hervor. Das reine Indophan ist von violetter Farbe und hat einen grünen Metallglanz.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser, Alkohol, Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff ist das Indophan unlöslich. Nur in englischer Schwefelsäure und warmem Eisessig löst sich die Verbindung

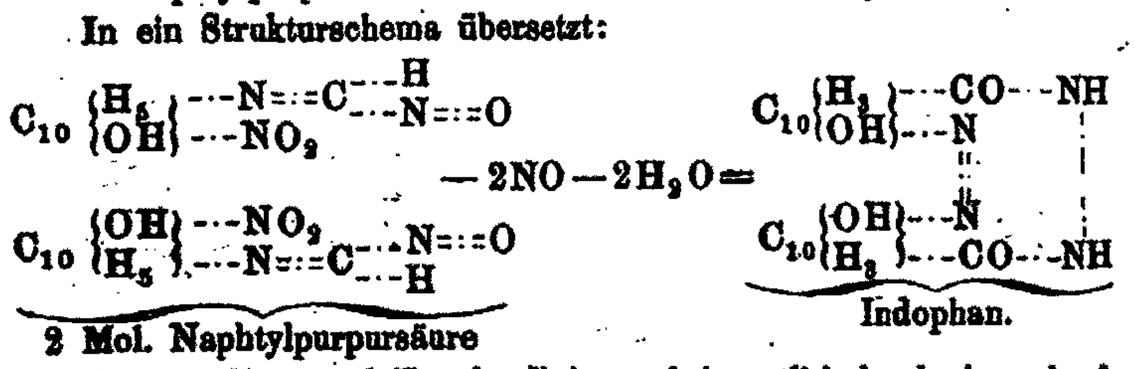
ziemlich leicht; auch geschmolzenes Naphtalin löst, wenngleich nicht viel, auf. Die Lösungen sind purpurroth. Aus keiner jedoch scheidet sich der Körper krystallinisch ab, noch ist er nach Art des Indigo's sublimirbar.

Salpetersäure verwandelt ihn beim Erhitzen in einen braunrothen Körper, der sich in Alkalien mit rothbrauner Farbe löst, der kein Nitro-, sondern ein Oxydationsprodukt zu sein scheint, welches vielleicht in einer ähnlichen Beziehung zum Indophan steht, wie das Isatin zum Indigo. Das Indophan mit Kalk und Eisenvitriol zu reduciren, gelang nicht. Mit alkoholischer Kalilösung erwärmt, verwandelt es sich in einen dunkelgrünen Körper; es ist jedoch schwer, die Reaktion auf einem bestimmten Punkte einzuhalten. In ihrem weitern Verlaufe erhält man braungelbe Lösungen, die beim Absättigen humusartige Körper fallen lassen. Schmelzendes Kali giebt dieselben Zersetzungsprodukte, wie bei der Naphtylpurpursäure. Die Formel der reinen Verbindung ist meinen zahlreichen Analysen zufolge $C_{22}H_{10}N_4O_4$, die der Kaliumverbindung $C_{22}H_9KN_4O_4$, der Natriumverbindung $C_{22}H_9NaN_4O_4$.

Es ist nicht leicht, die Constitution einer Verbindung zu erklären, für deren Vergleich es an ähnlichen, genauer bekannten bisher vollständig fehlt. Bis man eine grössere Zahl kennt, dürfte jedoch das folgende Schema die Bildung und Struktur des Indophan's zu erklären geeignet sein. Das Indophan entsteht offenbar aus der Naphtylpurpursäure. Es ist erwähnt, dass seine Bildung, wenn man in weingeistiger Lösung operirt, ganz vermieden werden kann; man findet ferner, dass Lösungen der Naphtylpurpursäure bei langem Kochen und besonders bei Gegenwart von freiem Alkali, sich unter Ausscheidung von Indophan zersetzen. Ebenso bemerkt man seine Bildung, wenn man naphtylpurpursaures Kali mit Aetzkali zu schmelzen beginnt. Nach der, empirisch festgestellten, Formel des Indophan's mussten sich 2 Moleküle der Naphtylpurpursäure bei seiner Bildung umsetzen, und man hätte dann

$$\underbrace{2\,C_{11}H_7N_3O_4}_{\text{Naphtylpurpursäure}} - 2\,NO - 2\,H_2O = \underbrace{C_{22}H_{10}N_4O_4}_{\text{Indophan.}}$$

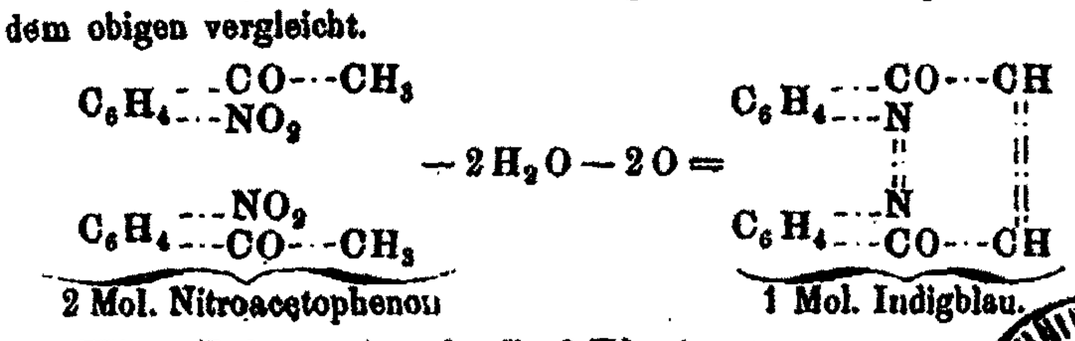
In ein Strukturschema übersetzt:



Emmerling und Engler*) ist es bekanntlich durch eine scharf-

*) Ber. der Deutschen chem. Gesellsch. Bd. 3, pag. 885.

sinnig ausgedachte Reaktion gelungen, das Indigblau aus einer Nitroverbindung, dem Nitroacetophenon, dadurch darzustellen, dass dem letztern Wasser und Sauerstoff entzogen wird. Bei der Bildung des Indophan's geschieht die Reduktion der Nitroverbindung durch eine Cyanverbindung; es tritt auch hier Wasser aus, aber statt, wie dort Sauerstoff, eine Sauerstoffstickstoffverbindung (die sich bei Gegenwart von Wasser und Alkali weiter umsetzt). Das Produkt kann daher dem Indigo nicht völlig analog sein; wohl aber kann es noch den chemischen Habitus desselben besitzen, und ein solcher lässt sich wohl erkennen, wenn man das Bildungsschema des Indigoblaues mit dem obigen vergleicht.



Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY

---

27. Ad. Claus und W. Krall: Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff.

(Eingegangen am 23. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In diesen Berichten (III., 527) theilten wir eine vorläufige Notiz über die chemische Umsetzung zwischen Anilin und Chlorschwefel mit. Wir hatten wegen der sehr energischen Einwirkung, welche beim Zusammenbringen der beiden reinen Körper erfolgt, zur Mässigung der Reaction Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel angewandt und unter diesen Bedingungen bei den ersten Vorversuchen als Produkte 3—4, theils schwefelhaltige, Verbindungen erhalten, in denen wir neue Substanzen begrüssen zu dürfen glaubten. Leider hat sich diese Hoffnung bei unseren eingehenden Untersuchungen nicht bestätigt; allein wenn wir auch nur schon bekannte Produkte aus der genannten Reaction erhielten, so ist deren Verlauf eigentlich doch nicht minder interessant. — Die Substanzen, die wir in unserer früheren Mittheilung erwähnten, stammen nämlich nicht aus einer einfachen Reaction her, sondern es wirkt der Chlorschwefel, wenn 1 Mol. desselben mit einem Mol. Anilin in Schwefelkohlenstofflösung zusammengebracht wird, in zwei aufeinander folgenden Phasen ein: In der ersten Phase kommen 2 Mol. Chlorschwefel auf 4 Mol. Anilin und gleichzeitig 1 Mol. Schwefelkohlenstoff zur Umsetzung, und diese geht fast quantitativ genau nach der folgenden

Gleichung unter Bildung von Sulfocarbanilid, salzsaurem Anilin und unter Abscheidung von Schwefel vor sich:

$$4(C_6H_7N) + 2SCl + CS_2 = C_{13}H_{12}N_2S + 2(C_6H_7N.HCl) + 3S.$$

Die Richtigkeit dieser Gleichung ist nachgewiesen durch die folgenden analytischen Resultate: 22 Grm. (reiner) Chlorschwefel und 60 Grm. Anilin schieden bei überschüssigem Schwefelkohlenstoff 14 Grm. Schwefel aus. Die obige Gleichung verlangt 15,4 Grm. — 11 Grm. Chlorschwefel und 30 Grm. Anilin lieferten 23 Grm. in Schwefelkohlenstoff unlösliches, nicht ganz reines, salzsaures Anilin — berechnet 20,9 Grm. — diese letztere Differenz rührt daher, dass harzartige Produkte dem salzsauren Anilin anhingen. Beim Auflösen des letzteren in Wasser blieben diese zurück, und in der wässerigen Lösung wurden nun 6,02 Grm. Chlor gefunden, mit den berechneten 5,8 Grm. fast genau übereinstimmend. — Die Analysen des Sulfocarbanilids ergaben:

	berechnet.	gefunden im Mittel:
C_{13}	68,42	68,34
H_{12}	5,24	5,64
N_2	12,29	12,30
S	14,03.	13,72.

In der zweiten Phase der Reaction wirkt der noch unveränderte Chlorschwefel auf das gebildete Sulfocarbanilid in derselben Weise zersetzend ein, wie dies von Hrn. Hofmann (Diese Ber. II, 455) für Jod nachgewiesen ist, indem Triphenylguanidin und Phenylsenföl entsteht, nach der Gleichung:

$$2(C_{13}H_{12}N_2S) + 2SCl = C_{19}H_{17}N_3.HCl + C_7H_5NS + HCl + 3S.$$

Diese letztere Reaction wurde ausserdem auch für sich mit, auf dem gewöhnlichem Wege dargestelltem, Sulfocarbanilid controlirt: Das erhaltene Triphenylguanidin ergab bei den Analysen:

	berechnet:	gefunden:
C_{19}	79,43	79,61
H_{17}	5,92	6,20
N_3	14,36.	4,19.

Das salzsaure Salz zeigte 5,19 % Krystallwasser, und nach dem Trocknen 10,74 % Chlorwasserstoff, — den Angaben der HH. Merz und Weith (Zeitschr. Chem. IV, 513) genau entsprechend.

Unserer ersten vorläufigen Mittheilung (l. c.) müssen wir zur Erläuterung noch hinzufügen, dass, wie spätere genaue Untersuchungen ergeben haben, der für die dort beschriebenen Versuche verwendete Chlorschwefel nicht die reine Verbindung SCl, sondern eine chlorreichere Substanz war. Und damit erklärt sich denn leicht, warum wir damals, als nur die 1 Mol. SCl entsprechende Menge derselben auf 2 Mol. Anilin angewandt wurde, eine weitergehende Reaction erhielten, als der obigen ersten Gleichung ent-

spricht, und warum wir die Menge des ausgeschiedenen Schwefels so bedeutend geringer, als später, fanden. — Wir haben für alle unsere Versuche aus dem Handel bezogenen Chlorschwefel benutzt, es aber doch für gerathen befunden, denselben stets, wenn es sich um genaue Versuche handelt, vor seiner Anwendung zu prüfen, resp. zu reinigen.

Freiburg i. B., im December 1870.

---

28. L. Henry: Untersuchungen über die Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren.

Sechster Theil.

Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Chloraläthylalkoholat.

(Eingegangen am 20. Jan.; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Der fünffach Chlorphosphor wirkt leicht auf Chloralalkoholat ein. Wenn man dasselbe leicht erwärmt, um es zu schmelzen, so tritt eine lebhafte Reaction ein; es entwickeln sich Ströme von Chlorwasserstoff und der fünffach Chlorphosphor verschwindet nach und nach. Die beiden Körper sind zu gleichen Molekülen angewendet worden. Nach der Zerzetzung des Phosphoroxychlorids durch Wasser, scheidet sich das Product in Form einer farblosen Flüssigkeit aus, welche schwerer als Wasser ist. Man behandelt den Körper wie gewöhnlich: wäscht ihn mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium, trocknet ihn mit Chlorcalcium und unterwirft ihn der Destillation. — Fast Alles geht zwischen 185° und 190° über, und nach mehreren Rectificationen siedet die Flüssigkeit constant bei 188°.

Das Product ist nach der Formel

$$C_4H_6Cl_4O = \begin{array}{l} CH \begin{cases} C_2H_5O \\ Cl \end{cases} \\ \vdots \\ CCl_3 \end{array}$$

zusammengesetzt; es ist dies das dreifach gechlorte Chloräthyloxy-aethyliden, welches, in der Reihe der Verbindungen des Chlorals, dem Körper entspricht, den Wurtz und Frapolli*) durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemenge von absolutem Alkohol und Aldehyd erhalten haben.

Das dreifach gechlorte Chloräthyloxy-aethyliden steht durch seine Zusammensetzung und Eigenschaften zwischen dem:

dreifach gechlorten Acetal $\begin{array}{l} CH{::}(C_2H_5O)_2 \\ \vdots \\ CCl_3 \end{array}$ (siedet bei 230°)

---

*) Comptes rendus XLVII. 418.

und dem

dreifach gechlorten Chloräthyliden $\begin{array}{l} CH{=}{=}Cl_2 \\ | \\ CCl_3 \end{array}$ (siedet bei 158°).

Es ist eine farblose, klare Flüssigkeit von stechendem, kampherartigem Geruch, von bittersüsslichem Geschmack, unlöslich in Wasser und neutral gegen Reagenspapiere; seine Dichte ist bei 15° = 1,4211. Es siedet unzersetzt bei 188° (uncorrigirt). Eine concentrirte kochende Kalilösung wirkt auf den Körper wie auf Chloral ein, indem er Chloroform liefert.

Die Existenz und die Bildungsweise dieser Verbindung scheinen mir ein gewisses Interesse, in Bezug auf die chemische Natur des Chloralalkoholats, zu gewähren.

Wenn dieser Körper, wie es einige Chemiker glauben, eine molekulare Verbindung ist, oder, um mich genauer auszudrücken, wenn das Chloral und der Alkohol darin ihre eigene Individualität beibehalten haben, so müssen die Producte der Einwirkung des Phosphorchlorids dieselben sein, welche das Chloral einerseits und der Alkohol andererseits liefern würde, d. h. $CCl_3 . CHCl_2$ und C_2H_5Cl.

Wenn aber das Chloralalkoholat eine wirkliche Verbindung, oder das dreifach gechlorte Monoäthyloxy-äthylidenglycol $\begin{array}{l} CH\langle\begin{array}{l} C_2H_5O \\ HO \end{array} \\ | \\ CCl_3 \end{array}$ ist, so muss dieselbe nach der Regel, welche sich auf den Unterschied in der Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Hydroxyl und die entsprechenden Aethergruppen CH_3O und C_2H_5O bezieht, von welcher ich zahlreiche Bestätigungen gegeben habe,*) ganz einfach Hydroxyl gegen Chlor austauschen.

Ich habe weiter oben gezeigt, dass die Reaction wirklich so vor sich geht.

Ich erlaube mir, ehe ich diese Notiz beschliesse, einige Bemerkungen über das Chloralhydrat und Alkoholat zu machen. Es scheint mir logisch, diese Körper nicht als molekulare Verbindungen, sondern als dreifach gechlortes Aethylidenglycol und als dreifach gechlortes Monoäthyloxy-äthylidenglycol zu betrachten.

Die Siedetemperaturen dieser Körper (95°**) für das Hydrat und 115° für das Alkoholat) sind nicht die eigentlichen Siedetemperaturen, sondern die Dissociationstemperaturen. Das Product, welches ich oben beschrieben habe, ist gewiss eine wirkliche Verbin-

*) Diese Berichte, II. 276, 564, 710 und III. 704.

**) Diese Berichte, III. 445.

dung, es muss aber, der Analogie wegen, einen niedrigeren Siedepunkt haben, als $\begin{array}{l} CH{=}{=}(HO)_2 \\ | \\ CCl_3 \end{array}$ und sein Monoäthylin $\begin{array}{l} CH\begin{cases} C_2H_5O \\ HO \end{cases} \\ | \\ CCl_3 \end{array}$ Die Zahlen, welche man bei der Dampfdichtebestimmung des Chloralhydrats und Alkoholats findet, beweisen ausserdem die Dissociation.

Die Zersetzung des Chloralhydrats in Wasser und wasserfreies Chloral ist den Zersetzungen ähnlich, welche gewisse secundäre Alkohole (Hydrate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} von Würtz) und Alkohol-Säuren eingehen. So zerfällt das Amylenhydrat in Wasser und Kohlenwasserstoff, und die Aepfelsäure oder Citronensäure in Wasser und ungesättigte Säure. Diese Zersetzung wird beim Chloralhydrat besonders durch den Umstand, dass die Elemente der Wassermoleküle sehr nahe beisammen gelagert sind, weil die zwei Hydroxyle (HO) mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind, begünstigt.

Viele Chemiker wollen die Existenz von Körpern, welche zwei Hydroxyle mit demselben Kohlenstoffatom verbunden haben, nicht annehmen. Solche Verbindungen sind sicherlich heute noch selten; aber ausser der Seltenheit, oder vielmehr der Unbeständigkeit von Verbindungen, welche so constituirt sind, kann kein theoretischer Grund die Möglichkeit der Existenz derselben verwerfen, besonders, weil die entsprechenden Aethergruppen CH_3O, C_2H_5O sich in beliebiger Zahl, bis zu vier, mit demselben Kohlenstoffatom verbinden und beständige Verbindungen liefern.

$$CH_3(C_2H_5O),\ CH_2(C_2H_5O)_2,\ CH(C_2H_5O)_3,\ C(C_2H_5O)_4.$$

Die Beständigkeit, welche im Allgemeinen den Gruppen

$$\text{---}CH(HO)_2'',\ \text{---}C(HO)_3 \text{ und } CH_2(HO)_2,$$

welche nur ein Kohlenstoffatom und mehrere Hydroxyle enthalten, fehlt, scheint auf den ersten Blick von der Nähe anderer negativer Kohlenstoffgruppen abzuhängen, wie dies Baeyer*) schon vor Kurzem bemerkt hat; die Glyoxalsäure $\begin{array}{l} CHO \\ | \\ COHO \end{array}$ und das Chloral $\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CCl_3 \end{array}$ sind ähnliche Verbindungen, wie es die Gruppen COHO und CCl_3 auch sind; diese Gruppen können leicht eine in die andere und umgekehrt umgewandelt werden; diese beiden Körper, Chloral und Glyoxalsäure, verbinden sich aber leicht mit Wasser, während der Aldehyd $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COH \end{array}$ diese Eigenschaft nicht besitzt.

Diesen Beispielen und dem, welches der Mesoxalsäureäther liefert,

*) Diese Berichte III. 68.

Beispiele, welche Baeyer*) anführt, glaube ich noch diejenigen hinzufügen zu können, welche die stark gechlorten oder gebromten Acetone liefern

$$C_3H_2Cl_4O + 4H_2O$$
$$C_3H_2Cl_2Br_2O + 4H_2O \text{ (Carius)}^{**})$$
$$C_3Cl_6O + aq.$$

Wie sich das auch immer verhalten mag, so wird, wenn man die Dissociationserscheinungen in Betracht zieht, die Definition der molekularen Verbindung immer schwerer festzustellen.

Louvain, Janvier 1871.

---

29. G. Rose: Ueber die Isomorphie von Kalkspath und salpetersaurem Natron.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Hr. Lothar Meyer bespricht in dem ersten Hefte dieser Berichte (1871, Seite 53) einen Versuch, den er angestellt hat, um die Isomorphie des kohlensauren Kalkes in der Form des Kalkspathes mit dem salpetersaurem Natron (Natronsalpeter) zu beweisen. Er hängte einen Kalkspathkrystall in eine gesättigte Lösung von salpetersaurem Natron, und zeigte nun, dass bei allmähliger Verdunstung der Auflösung der Natronsalpeter sich ganz regelmässig auf den Kalkspath absetzte, und ihn nach allen Seiten vergrösserte, wie wenn man einen Krystall von Chromalaun in eine gesättigte Auflösung von gewöhnlichem Alaun hängt. Der Versuch ist vollkommen beweisend, aber er ist nicht neu; er ist schon vor längerer Zeit von Sénarmont angestellt und in den *Comptes rendus* 1854, *t.* 38, *p.* 105***) beschrieben worden. Mitscherlich wiederholte den Versuch, nahm aber nicht wie Sénarmont und jetzt Lothar Meyer einen Krystall von Kalkspath, sondern von Dolomit von Traversella, der in den Krystallwinkeln noch mehr mit dem Natronsalpeter übereinstimmt, als der Kalkspath, da bei diesem die Winkel in dem Endkanten des Hauptrhomboëders 105° 5'; beim Dolomit aber 106° 12' und beim Natronsalpeter 106° 33' beträgt. Auch hier waren alle Vorsichtsmassregeln getroffen, die Oberfläche des Dolomits war vollkommen gereinigt worden und der Krystall vor der Benutzung kurze Zeit in eine schwache Lösung von Salpetersäure gehängt. Nach einiger Zeit hatten sich auch hier eine grosse Menge von Krystallen von salpetersaurem Natron in paralleler Stellung auf den Dolomit eine dicke Decke bildend, abgesetzt. Nach

*) Diese Berichte III. 68.
**) Diese Berichte III. 395.
***) Vergl. auch „Ueber die vulkanischen Erscheinungen in der Eifel" von Mitscherlich, herausgegeben von Roth, Berlin 1865, S. 11.

dem Tode von Mitscherlich schenkte mir sein Sohn, Prof. Alexander Mitscherlich das Präparat; es befindet sich jetzt zu Jedermannes Ansicht im Berliner mineralogischen Museum.

Ebenso wie Kalkspath mit Natronsalpeter ist auch der Aragonit mit Kalisalpeter isomorph. Auch hier setzen sich auf einen in eine Auflösung von salpetersaurem Kali gehängten Krystall von Aragonit Krystalle von salpetersaurem Kali in paralleler Stellung ab. Ich hatte den Versuch mit einem etwa 1½ Zoll grossen Krystall des Aragonits vom Bilin gemacht, gleich nachdem Mitscherlich den seinigen mit dem Dolomit angestellt hatte, und auch er war vollkommen gelungen.

Salpetersaures Kali kann auch in den Formen des Kalkspathe krystallisiren, wie diess Frankenheim in seiner interessanten Abhandlung in Poggendorff's Annalen von 1837, Bd. 40, S. 455 nachgewiesen hat, so dass kohlensaurer Kalk und salpetersaures Kali isodimorph sind, aber wahrscheinlich gehört hierzu auch noch das salpetersaure Natron, wenngleich dies noch nicht nachgewiesen ist.

---

30. Alex. Müller: Die Farbenconstanz und Intensität des Wolkenlichtes für die Chromometrie.

(Vorgetragen vom Verf.)

Bei Anwendung meines chromometrischen Verfahrens auf die Wasser-Analyse (zur Bestimmung der Schwefelsäure und hauptsächlich des Stickstoffs in Form von Ammoniak mittelst des Nesslerschen Reagens) bediene ich mich jetzt wieder des Wolkenlichtes, wie zu Anfang meiner chromometrischen Studien, weil die Lage eines Laboratorium innerhalb einer grossen Stadt das Arbeiten mit directem Sonnenlicht allzusehr beeinträchtigt, und muss in Uebereinstimmung mit Cl. Winkler (vergleiche dessen Abhandlung über chromometrische Bestimmung des Nickels und Cobalts) das Wolkenlicht als recht brauchbar bezeichnen.

Die in beistehenden Tabellen A und B zusammengestellten Messungen, welche mit als constant anzusehenden Farblösungen (Kaliumbichromat und stark saurem Ferridacetat) und den zugehörigen complementären Glasplatten ausgeführt worden sind, ergeben für gutes Wolkenlicht, d. h. von gleichmässigem Nebel-, Regen- oder Schneehimmel eine höchst erfreuliche Uebereinstimmung und lassen selbst das Licht einer gebrochenen Wolkendecke als brauchbar erscheinen, wenn nur gleichzeitig der chromometrische Effect desselben auf eine Normallösung festgestellt wird.

Zufälliger Weise habe ich mich zu Anfang meiner chromometrischen Studien fast nur mit den Lösungen von ammoniakalischem Kupferoxyd und von Ferridacetat beschäftigt, deren Chromatismus,

wie ich erst später erfahren habe, qualitativ und quantitativ sehr eng mit dem Gehalt, einerseits an freiem Ammoniak, andererseits an freier Essigsäure verknüpft ist, und bin dadurch verleitet worden, die beobachtete Inconstanz der Lichtquelle Schuld zu geben. Hinwiederum bedurfte es ebenfalls zahlreicher Messungen, um mich zu vergewissern, dass auch das directe Sonnenlicht bei anscheinend völlig wolkenlosem Himmel bedeutenden chromatischen Schwankungen (und zwar grösseren als den in den Tabellen A und B verzeichneten des Wolkenlichtes, aber allerdings weniger plötzlichen) unterworfen ist.

Daher bezüglich der Farbenconstanz meine zeitweilige Unterschätzung des Wolkenlichtes und Ueberschätzung des Sonnenlichtes.

Bezüglich der Intensität steht natürlich das Wolkenlicht weit hinter dem directen Sonnenlicht. Durchschnittlich muss man für meine Beobachtungsmethode die nutzbare Intensität des Letzteren auf nahezu das Dreifache von derjenigen des Wolkenlichts veranschlagen. Während z. B. für gutes Wolkenlicht die Helligkeit des Neutralisationsbildes eine passende war, wenn die gläserne Complementärplatte die Farbe von 15,8 Mm. der in Tabelle A erwähnten Chromsäurelösung auslöschte, so neutralisirten andere, für directes Sonnenlicht gewählte Complementärplatten ungefähr 45 Mm. derselben Chromsäurelösung.

Dass die Färbung oder Farblosigkeit von gutem Wolkenlicht und directem Sonnenlicht im Allgemeinen gleich ist, geht mit grosser Wahrscheinlichkeit aus nachstehenden Beobachtungen hervor, welche mit der stark sauren Ferridacetatlösung XI*) und der hierzu complementären Cuprammoniumlösung VI 3*) angestellt worden waren.

Für directes (auch blauestes!) Sonnenlicht gab eine 20 Mm. hohe Schicht der Lösung VI 3 mit einer ca. 35 Mm. hohen Schicht der Lösung XI ein Neutralisationsbild von guter Helligkeit. Für das Wolkenlicht von dem ziemlich gleichmässig bedeckten Regenhimmel (bei starkem N.W.-Wind) am 2. September 1868 Mittags wurde völlige Neutralisation erreicht

auf 6,60 Mm. VI 3 mit 11,70 Mm. XI (sehr hell) und
auf 6,88 Mm. VI 3 mit 12,0 Mm. XI (mässig hell) oder
auf 6,88 Mm. VI 3 mit 12,1 Mm. XI im Mittel;

also betrug die verfügbare Lichtstärke des Wolkenlichtes wenig mehr als ein Drittel von derjenigen des directen Sonnenlichtes, aber das gegenseitige Verhältniss zwischen der blauen Lösung VI 3 und der rothgelben XI blieb so gut wie unverändert.

Da die Lösung VI 3 in 100 CC. 0,012 At. Kupfer
und die Lösung XI in 100 CC. 0,0067 At. Eisen

enthielt, so waren die Atomconstanten

für 6,88 Mm. Lösung VI 3 = 0,0826 und
für 12,1 Mm. Lösung XI = 0,0810

*) Vgl. J. f. pr. Chem. XCIX. 358 und CVI. 347.

und zeigten sich demnach Kupfer in Cuprammonium und Eisen im Ferridacetat bei gleichen Atomen als fast völlig coloräquivalent mit nur $\frac{826}{810}$ Intensitätsüberschuss für das Eisen. Früher (J. f. pr. Chem. XCV. S. 38) war bei directem Sonnenlicht der Intensitätsüberschuss des Eisens zu $\frac{285}{270}$ gefunden worden.

Tabelle A.

Chromsäurelösung c mit Wolkenlicht.

16. August	1870.	15,0 Mm.	Hauf- und Streifwolken.
18. -	-	16,4 -	Haufwolken mit Sonnenblicken.
		16,1 -	düstere Wolken bei Sonnenschein.
		16,0 -	Haufwolken.
22. -	-	15,4 -	Haufwolken mit Regen und Sonnenschein.
23. -	-	14,7 -	Haufwolken, allmähliche Abklärung.
		15,6 -	
		14,8 -	
13. September	-	15,6 -	Regenhimmel, ziemlich gleichmässige Bewölkung.
		15,6 -	
15. -	-	16,1 -	meist gleichmässige Bewölkung.
		15,7 -	
16. October	-	16,1 -	vorzüglicher Nebelhimmel.
		15,8 -	
17. -	-	15,7 -	ziemlich guter Wolkenschleier.
		14,9 -	dünnes Gewölk.
		16,0 -	dickeres Gewölk.
		16,0 -	
19. -	-	15,7 -	ziemlich guter Wolkenschleier.
		15,7 -	
		15,7 -	
1. December	-	15,9 -	leidlicher Wolkenhimmel bei Schnee.
		15,9 -	
2. -	-	15,8 -	guter Schneehimmel.
		15,4 -	Wolken etwas gebrochen

Tabelle B.

Nessler's Parallelfarbe II mit Wolkenlicht.

7. December 1870.	6,1 Mm.	sehr guter Schneehimmel.
	5,9 -	
	5,9 -	
19. - -	6,0 -	vorzüglicher Schneehimmel.
	5,9 -	
29. - -	5,95 -	gleichmässiger Schneehimmel.
8. Januar 1871.	5,9 -	vorzüglicher Schneehimmel.
	6,0 -	
10. - -	5,54 -	Nebelhimmel, lichtschwach, gelblich.
20. - -	5,95 -	nebliger Schneehimmel.
	5,75 -	

31. C. Liebermann: Ueber ein Nebenprodukt bei der Alizarinfabrikation.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Je nach der Art, in welcher der Schmelzprocess der Anthrachinonsulfosäure mit Kali geleitet wird, erhält man verschiedene Produkte. Während bei energischer Einwirkung des Alkali's Alizarin und Monooxyanthrachinonsulfosäure entstehen, bildet sich, wenn die Wirkung des Alkali's gemildert wird, indem man ihm grössere Mengen indifferenter Körper z. B. Kochsalz oder Kreide beimischt eine nur C, H und O-haltige, vom Alizarin völlig verschiedene Substanz,*) deren bemerkenswertheste Eigenschaft darin besteht, beim Schmelzen mit unvermischten Aetzalkalien in Alizarin überzugehen. Diese Verbindung findet sich in geringen Mengen fast in jedem künstlichen Alizarin. Von demselben lässt sie sich leicht durch ihre Löslichkeit in Barytwasser, dem sie eine rothbraune Farbe ertheilt, trennen; man reinigt den aus der Barytlösung durch Salzsäure erhaltenen gelben gallertartigen Niederschlag durch Sublimation, welche gelbe Flocken oder Blättchen liefert, die aus Essigsäure leicht in gelben Nadeln krystallisiren. Alkalien lösen die Verbindung mit rothbrauner Farbe, sie färbt die Beitzen nicht an; giebt aber mit Bleizucker einen hellgelben Niederschlag.

Die so gewonnene Substanz wurde mir von Hrn. Caro in Mannheim zu weiterer Untersuchung zugestellt.

*) Dieselbe ist schon früher von Hrn. Dr. Glaser in Mannheim beobachtet worden.

In ihren Eigenschaften ähnelt dieselbe dem Rochlederschen Isoalizarin so sehr, dass wir hofften, diesem Begleiter des natürlichen Alizarins auch in der Kalischmelze des künstlichen begegnet zu sein. Eine ätherartige Verbindung zwei Alizarinmolecüle, welche sich von der Rochleder'schen Formel nur um 1 H unterschiede, könnte zudem in der Kalischmelze leicht zu Alizarin zerfallen. Die Analyse zeigte aber, dass die Verbindung Monooxyanthrachinon $C_{14} H_7 \begin{matrix} O_2 \\ OH \end{matrix}$ ist. Der Uebergang derselben in Alizarin beim Schmelzen mit Kali (der wegen der eintretenden Farbenreaction dazu dienen könnte, die Oxydation in der Kalischmelze anschaulich zu machen) $C_{14} H_7 \begin{matrix} O_2 \\ OH \end{matrix} + O = C_{14} H_6 \begin{matrix} O_2 \\ (OH)_2 \end{matrix}$ erklärt die früher von Graebe und mir beobachtete Thatsache, dass Monobromanthrachinon beim Schmelzen mit Kali nicht in das Mono-, sondern in das Bioxyderivat übergeht.

Ob eine der Bisulfosäure beigemischte Anthrachinonmonosulfosäure das beschriebene Produkt entstehen lässt, oder dasselbe auch aus reiner Anthrachinonbisulfosäure sich bildet, konnte bisher nicht sicher festgestellt werden. Einige Versuche sprechen für letztere Reaction; dass sie nicht unmöglich, beweist die in jeder Alizarinschmelze stattfindende Rückbildung von Anthrachinon.

---

32. C. Schultz-Sellack: Verbindungen des Schwefelsäureanhydrids.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die sogenannten wasserfreien sauren Salze der Schwefelsäure, früher als Addition der normalen Salze mit Schwefelsäureanhydrid angenommen, werden jetzt gewöhnlich als Salze einer eigenthümlichen Säure, der Doppelschwefelsäure, aufgefasst. Die bis jetzt nur bekannten Salze der Alkalimetalle sind besonders wegen ihrer Beständigkeit gegen Wasser und erhöhte Temperatur als geschlossene Verbindungen betrachtet worden. Ich habe die entsprechenden Verbindungen von Barium und Silber dargestellt, welche diese Beständigkeit in geringerem Grade zeigen, sowie ähnliche Verbindungen mehrwerthiger Metalle, welche nicht mehr als Salze einer Doppelschwefelsäure betrachtet werden können, sondern wohl nur als Addition von 1 Mol. normalen Sulfats mit 1 Mol. Anhydrid aufzufassen sind. Endlich habe ich eine Anzahl anderer Verbindungen des Schwefelsäureanhydrids erhalten, in denen dieses offenbar die Rolle spielt wie das Wasser in den Salzhydraten.

Verbindungen der Sulfate.

Doppelschwefelsäure $H_2S_2O_7 = H_2SO_4 + SO_3$. Die Verbindung krystallisirt aus abgekühlter rauchender Schwefelsäure, kann aber nach Marignac nur durch wiederholtes Umkrystallisiren rein erhalten werden mit dem Schmelzpunkt 35°. Leichter erhält man sie durch Mischen von Schwefelsäure mit flüssigem Schwefelsäureanhydrid im erforderlichen Verhältniss. Ueberwiegt das Anhydrid in der Mischung, so bleibt, wie ich schon früher angegeben habe*), ein Theil flüssig, und ist die Menge des Anhydrids sehr gross, so scheidet sich nur dieses theilweise beim Abkühlen als β-Anhydrid aus. Es ist vortheilhaft, einen kleinen Ueberschuss des Anhydrids anzuwenden und die erhaltenen Krystalle unter einer Glocke über nicht völlig concentrirter Schwefelsäure auszubreiten; aus der anhangenden Flüssigkeit entweicht alsdann der Ueberschuss von Anhydrid und dieselbe erstarrt. Die trocknen Krystalle zeigen durchaus keine Dampfspannung des Anhydrides, und werden durch einen trocknen Luftstrom nicht zersetzt. Dagegen zeigt die Doppelschwefelsäure, wenn sie durch Ueberschmelzung, wozu dieselbe sehr geneigt ist, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, eine geringe aber merkliche Dampfspannung des Anhydrides. Bei anderen Stoffen, wie Wasser und Essigsäure, hat Regnault**) einen solchen Unterschied der Dampfspannung bei derselben Temperatur im festen und im normalen flüssigen Zustande nicht beobachten können; dies scheint mir für die Auffassung der Doppelschwefelsäure als Krystallverbindung zu sprechen.

Die Doppelschwefelsäure ist mit flüssigem Schwefligsäureanhydrid in einer zugeschmolzenen Röhre mischbar, rauchende Schwefelsäure löst Schwefligsäureanhydrid in beträchtlicher Menge; das aus solcher Säure durch Destillation erhaltene Schwefelsäureanhydrid hält Schwefligsäureanhydrid zurück, wenn bei der Destillation eine starke Abkühlung angewendet wird. Das Schwefligsäureanhydrid ist aus dem Schwefelsäureanhydrid nur durch längeres Auskochen zu entfernen. Die schwankenden Angaben über die Eigenschaften des letzteren, welche ich in einer früheren Abhandlung zu rectificiren versucht habe, sind vielleicht zum Theil für das so verunreinigte Anhydrid gemacht worden.

Andere Verbindungen von Schwefelsäure und Anhydrid, die von Jacquelain angegeben sind, habe ich nicht erhalten können.

Doppelschwefelsaures Kalium. $K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3$ Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Schwefelsäureanhydrid nicht auf das normale Sulfat, wie schon H. Rose bemerkt hat, das erhitzte Sulfat nimmt aber das Anhydrid auf. Die Angabe von Jacquelain***),

*) Pogg. Ann. Bd. 139, 488.
**) Relation des expériences. II. 754.
***) Ann. chim. phys. 1870, 311.

dass das Salz aus Wasser umkrystallisirt werden kann, habe ich nicht bestätigt gefunden; nach Bunsen und Kirchhoff soll das Cäsiumsalz aus der wässrigen Lösung wieder erhalten werden. Jacquelain giebt den Schmelzpunkt 210° für das Salz an, welches übrigens mit Unrecht mit seinem Namen belegt wird, da es längst vor ihm bekannt war. 210° ist nach meinen Versuchen etwa der Schmelzpunkt des sauren Sulfats. $KHSO_4$, der des Doppelschwefelsäuresalzes liegt bedeutend über 300°.

Saures doppelschwefelsaures Kalium, $KHS_2O_7 = KHSO_4 + SO_3$. Das Salz wird aus der Auflösung des vorigen in stark rauchender Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt in durchsichtigen Prismen, welche bei 168° schmelzen und zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarren; es raucht nicht an der Luft. Das reine Salz bringt die übersättigte Lösung von übersaurem schwefelsauren Kalium $KH_3(SO_4)_2$ nicht zum Krystallisiren.

	berechnet:	gefunden:
K	18,06 pCt.	17,02 pCt.
H	0,46 -	0,49 -
S_2O_7	81,48 -	82,46 -

1,327 gr. gaben 2,900 $BaSO_4$ und 0,504 K_2SO_4.
1,103 gr. gaben 0,049 H_2O.

Doppelschwefelsaures Natrium kann aus der Auflösung in rauchender Schwefelsäure krystallisirt erhalten werden, jedoch nicht ganz frei von gewöhnlichem sauren Salz.

Doppelschwefelsaures Silber, $Ag_2S_2O_7 = Ag_2SO_4 + SO_3$. Schwefelsaures Silber scheidet sich aus der Lösung in rauchender Schwefelsäure als Doppelschwefelsäuresalz ab. Die farblosen Krystalle des Salzes ziehen an der Luft Wasser an und trüben sich.

	berechnet:	gefunden:
Ag_2	55,17 pCt.	54,90 pCt.
S_2O_7	44,83 -	44,78 -

0,732 gr. gaben 0,869 $BaSO_4$ und 0,532 AgCl.

Doppelschwefelsaures Barium, $BaS_2O_7 = BaSO_4 + SO_3$. Schwefelsaures Barium mit rauchender Schwefelsäure zusammengerieben, löst sich reichlich. Beim Erwärmen auf etwa 150° scheiden sich aus der Lösung körnige glänzende Krystalle der Verbindung ab, die sich beim Erkalten der Flüssigkeit nicht wieder lösen. Das Salz zischt mit Wasser wie rauchende Schwefelsäure; es schmilzt nicht beim Erhitzen und zersetzt sich erst bei anfangender Glühhitze.

	berechnet:	gefunden:
Ba	43,80 pCt.	42,92 pCt.
S_2O_7	56,20 -	55,87 -

1,354 gr. gaben durch Wasser zersetzt 0,988 $BaSO_4$, durch Fällung der Schwefelsäure 1,017 $BaSO_4$.

Schwefelsaures Arsenigsäure-Schwefelsäureanhydrid, $As_2(SO_4)_3 + SO_3$. Arsenigsäureanhydrid löst sich in Schwefelsäure reichlich, und verflüchtigt sich beim Abdampfen der Schwefelsäure nur in geringer Menge, indem eine zähflüssige bis glasharte Masse zurückbleibt. Aus der Lösung in rauchender Schwefelsäure scheidet sich die Verbindung in feinen glänzenden Nadeln ab, welche durch Wasser leicht zersetzt werden.

	berechnet:	gefunden:
As_2O_3	38,23 pCt.	38,50 pCt.
$(SO_3)_4$	61,77 -	61,40 -

0,912 gr. gaben 1,631 $BaSO_4$ und 0,675 $MgNH_4AsO_4$.

Arseniksäure, in verdünnter Schwefelsäure leicht löslich, wird beim Eindampfen aus der Lösung vollständig als Anhydrid ausgeschieden, als äusserst feines amorphes Pulver.

Schwefelsaures Antimonoxyd-Schwefelsäureanhydrid, $Sb_2(SO_4)_3 + SO_3$. Die Verbindung scheidet sich aus der Lösung von Antimonoxyd in rauchender Schwefelsäure in kleinen glänzenden körnigen Krystallen aus, welche durch Wasser leicht zersetzt werden. Die abweichenden Angaben von Péligot*) muss ich als irrig bezeichnen.

	berechnet:	gefunden:
Sb_2O_3	47,37 pCt.	47,44 pCt.
$(SO_3)_4$	52,63 -	53,08 -

0,567 gr. gaben 0,878 $BaSO_4$ und 0,314 Sb_2S_3.

Auf Schwefligsäuresalze wirkt das Schwefelsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, bei 100° entsteht Sulfat unter Austritt von Schwefligsäureanhydrid; Unterschwefelsäuresalz wird nicht gebildet. Die Unterschwefelsäure ist also wohl nur scheinbar ihrer Zusammensetzung nach zwischen Doppelschwefelsäure und Doppelschwefligsäure intermediär.

Verbindungen der Haloidsalze und Salpetersäuresalze.

Die Chloride der Alkalien absorbiren die Dämpfe des Schwefelsäureanhydrides wie H. Rose beobachtet hat. Dabei wird zunächst Chlorschwefelsäuresalz gebildet werden; es wird aber sehr viel mehr Schwefelsäureanhydrid absorbirt, wenn man die Einwirkung länger fortdauern lässt. Es wurde zu dem Zweck das zu untersuchende getrocknete Salz in den einen Schenkel einer λ-förmigen Röhre gebracht, in den andern Schenkel ein Rohr mit β-Schwefelsäureanhydrid geschoben und dann zugeschmolzen. Kalium- und Natriumchlorid verwandeln sich zuerst in eine breiartige Masse, welche alsdann zu einer körnig krystallinischen Masse aufschwillt, die annähernd die

*) Ann. Chem. Pharm. Bd. 64, 280.

Zusammensetzung $NaCl(SO_3)_4$ und $KCl(SO_3)_8$ hatte. Ebenso absorbirt Chlorsilber sehr reichlich das Anhydrid, es resultirt annähernd $AgCl(SO_3)_4$; doch findet zugleich theilweise Zersetzung statt, indem Schwefelsäuresalz, Chlor und Schwefligsäureanhydrid entsteht. Die Silberverbindung wird durch Licht nicht geschwärzt, und durch Licht geschwärztes Chlorsilber wird durch Schwefelsäureanhydrid wieder weiss. Chlorbarium bildet sehr nahe $BaCl_2(SO_3)_2$.

Beim Erhitzen entweicht aus diesen Verbindungen zuerst Schwefelsäureanhydrid, dann Chlor- und Schwefligsäureanhydrid und es hinterbleibt Schwefelsäuresalz.

Die Fluormetalle absorbiren ebenso das Schwefelsäureanhydrid, auch die Brom- und Jodmetalle, aber diese stets unter theilweiser Zersetzung und Abscheidung von Brom und Jod. Cyanquecksilber nimmt das Anhydrid auf, aber unter theilweiser Zersetzung. — Salpetrigsaures Kalium bildet mit dem Anhydrid anscheinend zunächst eine den Bleikammerkrystallen analoge Verbindung $KNOSO_4$, welche aber ferner Anhydrid aufnimmt. Man erhält die erstere Verbindung besser durch Einwirkung von flüssigem Schwefligsäureanhydrid auf Salpeter, bei sorgfältigem Ausschluss von Wasser. Die Reaction findet langsam statt und ist nach einigen Tagen vollendet; durch Wasser wird die Verbindung zersetzt, nicht durch Ueberschuss von Schwefligsäureanhydrid.

Salpetersaures Kalium verhält sich gegen Schwefelsäureanhydrid in gleicher Weise, es entsteht eine an Schwefelsäureanhydrid sehr reiche Verbindung. Es gelang mir nicht durch Einwirkung des Anhydrids auf Salpetersäure eine den Bleikammerkrystallen entsprechende Verbindung der Salpetersäure, HNO_3SO_4 rein zu erhalten; durch die Erhitzung beim Mischen findet immer theilweise Zersetzung statt.

Verbindungen von Selen, Tellur, Jod.

Selen und Tellur lösen sich bekanntlich in rauchender Schwefelsäure, und werden dabei, wie Magnus gezeigt hat, nur zum kleinsten Theil oxydirt. Die Lösung des Selens, anfangs tief dunkelgrün, wird in einem zugeschmolzenen Rohr nach längerer Zeit hell gelb, von der Farbe, welche die Auflösung des Selens in Schwefelkohlenstoff, in dickerer Schicht, zeigt; die Oxydation des Selens schreitet indessen bei niedriger Temperatur nicht fort. Die schön rosenrothe Lösung des Tellurs in rauchender Schwefelsäure wird allmälig braun, und ein grosser Theil des Tellurs wird in tellurige Säure umgewandelt.

Die Dämpfe des Schwefelsäureanhydrids verändern das Selen bei gewöhnlicher Temperatur zuerst in eine breiige Masse, welche nach langer Einwirkung zu einem gelben körnigen Pulver wird. Bei niedriger Temperatur wird dabei nur sehr wenig selenige Säure ge-

bildet, aber die Einwirkung muss sehr lange fortgesetzt werden, bei 100° verläuft die Reaction schnell, aber es entsteht dann eine beträchtliche Menge Selenigsäure- und Schwefligsäureanhydrid. Die Selenverbindung hat die Zusammensetzung $SeSO_3$. Bei gelindem Erhitzen entweicht das Schwefelsäureanhydrid und Selen bleibt zurück; die Verbindung ist in Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, beim Verdünnen mit Wasser wird Selen abgeschieden, welches in rauchender Schwefelsäure sich wieder mit dunkelgrüner Farbe löst.

	berechnet:	gefunden:
Se	50 pCt.	47,03 pCt.
SO_3	50 -	50,0 -

0,810 gr. gaben 1,079 $BaSO_4$ und 0,381 Se, ausserdem 0,030 SeO_2

Tellur wird auch bei niedriger Temperatur durch Schwefelsäureanhydrid zum grossen Theil oxydirt; Schwefel, welcher durch das Anhydrid zuerst blau, dann bräunlich gefärbt wird, wird auch bei 0° allmälig vollständig zu Schwefligsäureanhydrid oxydirt.

Jod löst sich in rauchender Schwefelsäure mit brauner Farbe; durch Einwirkung des Dampfes des Anhydrides erhält man bei niedriger Temperatur zuerst eine breiige Masse, welche nach längerer Einwirkung zu blättrigen Krystallen erstarrt, annähernd von der Zusammensetzung J_2SO_3. Doch findet auch hierbei eine theilweise Oxydation statt, vielleicht zu Unterjodsäure, und es entsteht Schwefligsäureanhydrid.

---

33. F. Gutzkow: Ueber ein neues Verfahren bei der Scheidung von Gold und Silber im Grossen.

(Vorgetragen vom Verf.)

Die seit langer Zeit übliche Methode, um bei der Scheidung des Goldes von Silber, Kupfer, Blei u. s. w. mittelst Schwefelsäure das sogenannte „Feinsilber" darzustellen, besteht bekanntlich darin, aus der verdünnten Lösung der in Schwefelsäure löslichen Metalle das Silber durch metallisches Kupfer niederzuschlagen und die entsilberte Lauge auf Kupfervitriol zu verarbeiten.

Dieses Verfahren hat einige wichtige Uebelstände. Erstens erfordert die Schwerlöslichkeit des Silbervitriols sehr bedeutende Flüssigkeitsmengen und dem entsprechende Gefässe oder ein wiederholtes, Zeit und Geld in Anspruch nehmendes, Digeriren desselben mit der entsilberten Lauge. Zweitens aber — und das ist der wichtigste Einwand — ist man genöthigt, grosse Quantitäten von Kupfervitriol zu fabriciren, von einem Salze, das bei so vielen metallurgischen Operationen jetzt als Nebenproduct gewonnen wird, ohne dass seine Verwendung sich erheblich gesteigert hätte, so dass es häufig nur schwer

verkäuflich ist. Der Fabrikant muss gewöhnlich zufrieden sein, wenn der verkaufte Kupfervitriol den Preis des zur Präcipitation verwendeten Kupferbleches und des im Scheidegut enthaltenen Kupfers deckt. In allen Fällen jedoch bleibt die Darstellung des Kupfervitriols eine lästige Nebenproduction, welche in grossen Fabriken ungeheuere Räumlichkeiten und Apparate erfordert.

Alle diese Umstände machten es zu San Francisco in Californien, wo der Verfasser viele Jahre die grosse Gold- und Silber-Raffinerie der San Francisco Assaying and Refining Co. leitete, äusserst wünschenswerth, die bisherige Methode der Feinsilberdarstellung zu verändern und die Kupfervitriolfabrication auf die verhältnissmässig geringe Menge zu beschränken, welche dem in den rohen Silberbarren enthaltenen Kupfer entspricht. Dem Kupferblech Eisenblech zu substituiren ist wegen der Umständlichkeit, das mitausfallende Kupfer vom Feinsilber zu trennen, nicht thunlich. Einen sehr guten Erfolg hatte dagegen die Verwendung der reducirenden Kraft, welche Eisenvitriol auf das schwefelsaure Silberoxyd ausübt. Das in dem Folgenden beschriebene Verfahren wurde von dem Verfasser vor mehreren Jahren in dem obenerwähnten Etablissement zu San Francisco permanent durchgeführt, und es wurden bereits viele Tausend Centner Feinsilber nach ihm dargestellt.

Die wässerige Lösung des schwefelsauren Silbers mit Eisenvitriol zu versetzen und dadurch Silber metallisch abzuscheiden, ist aus technischen Gründen, auf die ich hier nicht eingehen will, unausführbar. Man muss zunächst Krystalle von schwefelsaurem Silber darstellen und diese dann der Wirkung einer heissen concentrirten Eisenvitriollösung unterwerfen. Diese Krystalle müssen natürlich völlig frei von Gold, von schwefelsaurem Blei und anderen in der Eisenvitriollauge unlöslichen Substanzen sein. Man giesst die heisse, trübe, dickflüssige Masse, wie sie vom Behandeln des Scheidegutes mit Schwefelsäure in gusseisernen Töpfen sich ergiebt, in eine geräumige gusseiserne Pfanne, welche mit verdünnter Schwefelsäure von 58° Beaumé und etwa 110° C. gefüllt ist, fügt eine sehr geringe Wassermenge hinzu und zieht die nach wenigen Minuten geklärte Lösung in eine zweite Pfanne ab, die sich von aussen durch Wasser kühlen lässt. Für einen Centner raffinirten Silbers rechnet man etwa 10 Cubikfuss der verdünnten Säure. Der geringe Wasserzusatz dient dazu, auch die hochconcentrirte Säure in der aus den Töpfen kommenden Masse auf 58° Beaumé zu bringen, und seine Menge berechnet sich darnach. Doch erfüllt er auch noch einen anderen Zweck. Es entsteht nämlich ein Niederschlag von schwefelsaurem Blei und schwefelsaurem Silber, und zwar wird der von dem letztern Salze nicht eher bleibend, ehe nicht sämmtliches in Lösung gewesene Blei ausgefällt wurde. Ausserdem dient der schwere Niederschlag dazu, die die

Lösung trübenden Substanzen und vor Allem etwa vorhandenes Gold zu Boden zu reissen. Auf diese Weise erhält man viel schneller eine klare Flüssigkeit, die frei von Blei und Gold ist, als nach der alten Methode durch Eingiessen des Inhalts der Scheidetöpfe in Wasser.

Nach Abkühlung der Lösung in der unteren Pfanne zu 30 bis 40° C. und Zurückpumpen der Mutterlauge in die obere Pfanne, wo sie wieder erhitzt und wie zuvor als Säure von 58° Beaumé benutzt wird, findet man das schwefelsaure Silberoxyd in harten, gelben Krystallen in einer ein bis zwei Zoll dicken Kruste angeschossen, die nur sehr wenig freie Säure enthalten; ausserdem bleibt aber auch ein Ueberschuss an Muttersäure, der von der überschüssigen freien Säure herrührt, welche man bei der Auflösung der Silberbarren in den Töpfen zugegeben hatte. Dieser Ueberschuss wird ohne Weiteres bei der nächsten Operation wieder in die Töpfe gegeben und erspart natürlich eine entsprechende Menge frischer Säure. Die Krystalle werden hierauf mit eisernen Schaufeln ausgestochen und auf den „falschen" Boden eines mit Blei ausgeschlagenen Kastens geworfen, der auf Rädern läuft und unterhalb des falschen Bodens eine Oeffnung zum Ablaufen von Flüssigkeit hat. Vermischt mit diesen Krystallen ist ein rothes Pulver, welches im Wesentlichen aus schwefelsaurem Kupfer besteht. Durch dieselben lässt man hierauf eine heisse, möglichst concentrirte Lösung von Eisenvitriol in Wasser filtriren. Das Kupfersalz löst sich zuerst, und man lässt deshalb das erste Filtrat in ein besonderes Gefäss laufen, um es später auf Kupfervitriol zu verarbeiten. Sobald das Filtrat jedoch die rein braune Farbe der schwefelsauren Eisenoxydlösung zeigt, gelangt es in ein zweites sehr flaches Gefäss, in welchem sich bei der Abkühlung der grösste Theil des aufgelösten Silbersalzes zersetzt und metallisches Silber niederschlägt. Das letztere wird später zu der Hauptmasse im Filter gefügt. Hier hat sich mittlerweile die Krystallmasse in eine dichte zusammenhängende Masse von metallischem Silber verwandelt, welche, sobald die Eisenvitriollösung mit rein grüner Farbe durchfliesst, als völlig reducirt zu betrachten ist. Sie wird dann noch mit reinem Wasser gewaschen, in einer hydraulischen Presse gepresst und eingeschmolzen. Die oxydirte Eisenlösung gelangt nach mässigem Erkalten in dem erwähnten flachen Gefässe in einen andern mit Blei gefütterten Behälter, der einige alte Eisenbleche enthält. Dadurch wird sie wieder in eine Eisenvitriollösung verwandelt und bei der nächsten Operation verwendet. Die geringe Silber- und Kupfermenge, welche durch die Eisenbleche noch abgeschieden wird, fügt man von Zeit zu Zeit den Krystallen im Filter zu, wodurch das Kupfer sehr schnell in Lösung gelangt. Im Grossen braucht man für einen Centner im Filter reduducirten Silbers etwa 20 Cubikfuss der Eisenvitriollösung.

34. L. Darmstädter: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 2. Februar.)

Erhitzt man Kaliumbichromat mit 2 Theilen concentrirter Salpetersäure, so erhält man beim Erkalten der Lösung prachtvoll carmoisinrothe Gruppen von spiessförmigen, vierseitigen, schiefrhombischen Tafeln.

Die Krystalle schliessen Salpetersäure ein; sie zeigen in ihrem Verhalten eine grosse Analogie mit chlorchromsaurem Kalium; schon beim Uebergiessen mit Wasser werden sie matt; ihre wässerige Lösung liefert beim Erkalten nicht wieder das ursprüngliche Salz, sondern Kaliumbichromat. Beim Erhitzen schmilzt das Salz unter Ausgabe rother Dämpfe zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit.

Einige Chrombestimmungen, die ich mit Präparaten von verschiedener Darstellung ausgeführt habe, machen die Formel $CrO_2\begin{matrix}OK\\NO_2\end{matrix}CrO_3$ wahrscheinlich, doch soll dieselbe noch durch weitere Analysen festgestellt werden.

Ich theile vorläufig die Resultate meiner Chrombestimmungen mit:

I. 0.8087 Gramm Substanz gaben
0.4363 Cr_2O_3, entsprechend 36.8 % Cr.

II. 1.0601 Gramm gaben
0.5560 Cr_2O_3, entsprechend 35.9 % Cr.

III. 1.4807 Gramm gaben
0.7924 Cr_2O_3, entsprechend 36.6 % Cr.

IV. 0.6997 Gramm gaben
0.3730 Cr_2O_3, entsprechend 36.4 % Cr.

Im Mittel erhielt ich demnach 36.4 % Cr; die obige Formel verlangt 36.7 % Cr.

Bei einem Versuche, das eben beschriebene Salz aus Salpetersäure umzukrystallisiren, sowie beim Erhitzen von Kaliumbichromat mit einem grösseren Ueberschuss von Salpetersäure erhielt ich granatrothe Krusten von fächerförmig gruppirten Krystallblättchen, die bei der Analyse einen der Formel $CrO_2\begin{matrix}OK\\NO_2\end{matrix}2CrO_3$ entsprechenden Chromgehalt zeigten.

I. 1.0257 Gramm des direct dargestellten Salzes gaben
0.6030 Cr_2O_3, entsprechend 40.2 % Cr.

II. 1.1850 Gramm der durch Umkrystallisiren des oben beschriebenen Salzes aus Salpetersäure gewonnenen Substanz gaben
0.7122 Cr_2O_3, entsprechend 41.1 % Cr.

Die obige Formel verlangt 40.5 % Cr.

Leider zwingen mich anderweitige Beschäftigungen, diese Arbeit

für den Augenblick zu unterbrechen, doch hoffe ich in Kürze darauf zurückkommen zu können.

Brüssel, 1. Februar 1871.

---

35. M. Ballo: Ueber das Schwefelkohlenstoffhydrat.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Es ist schon seit langer Zeit bekannt, dass beim Filtriren des Schwefelkohlenstoffes an feuchter Luft sich Krystalle bilden, welche bei gewöhnlicher Temperatur schmelzen; dieselben wurden für Eis gehalten. Berthelot*) zeigte nun im Jahre 1856, dass diese Krystalle eine Verbindung des Schwefelkohlenstoffes mit Wasser seien. Er fand in denselben 37,03 % Wasser. Auch Millon**) beobachtete später das Auftreten dichter Nebel, wenn Kohlensulfid bei Gegenwart von Wasser verdampfe. Millon hielt jedoch auch die Gegenwart von Ammoniak zur Bildung dieses Körpers für nothwendig und schrieb das Auftreten der Dämpfe einer Oxydation des Kohlensulfid's zu. Später (i. J. 1867) beschäftigte sich E. Duclaux***) mit diesem Körper. Duclaux verdampfte Kohlensulfid im feuchten Luftstrom und bestimmte den Wassergehalt der entstandenen Krystalle auf eine weiter unten anzugebende Weise. Aus diesen Analysen leitet Duclaux für die Krystalle die Formel $2\,CS_2 + H_2O$ ab. Endlich ist hier noch eine Arbeit zu erwähnen, welche im III. Jahrg. dies. Ber. (S. 80) von Prof. Wartha unter dem Titel: „Ueber starren Schwefelkohlenstoff" erschien, und in welcher der beim raschen Verdampfen des Kohlensulfid's entstandene feste Körper für die bisher unbekannte feste Modification des Schwefelkohlenstoffes erklärt wird.

Zweck der folgenden Zeilen ist nun, nachzuweisen, 1) dass der von Prof. Wartha entdeckte „starre Schwefelkohlenstoff" mit dem von Berthelot und Duclaux beobachteten Körper identisch, also kein starrer Schwefelkohlenstoff sei, und 2) dass die Richtigkeit der Duclaux'schen Formel zum Mindesten angezweifelt werden muss.

Lässt man auf den in einer flachen Schaale (grossem Uhrglase) befindlichen Schwefelkohlenstoff, nach dem Vorgange Wartha's, so blasen, dass der Strom die Flüssigkeit unter einem spitzen Winkel trifft, so beobachtet man die Schneebildung vorzüglich an jener Stelle, an welcher der Luftstrom die Flüssigkeit keilförmig spaltet, während in der übrigen Flüssigkeitsmenge nur eine allgemeine Flockenbildung eintritt. Dies geschieht mit gewöhnlicher, nicht getrockneter Luft. Ganz anders wird die Erscheinung, wenn man durch

*) Jahresber. 1856, S. 298. **) ibidem 1860, S. 82. ***) Zeitschr. f. Chem. 1867 (N. F. III.), S. 476.

Chlorcalcium getrocknete Luft unter gleichen Umständen auf das Kohlensulfid bläst. Es tritt nur die Flockenbildung auf, während an jener Stelle, an welcher der Luftstrom die Flüssigkeit keilförmig vertheilt, keine, oder nur ganz unansehnliche Schneebildung wahrzunehmen ist. Dieser Versuch allein ist schon geeignet, die Rolle des Wasserdampfes in der Luft mindestens ahnen zu lassen. Beim Schmelzen des Schnee's in einem Probirgläschen, erscheint das verflüssigte Kohlensulfid manchmal trüb und auf seiner Oberfläche eine Wasserschicht oder bei geringeren Mengen eine Einschnürung, absolut gleich jener, welche hervortritt, wenn auf Schwefelkohlenstoff ein paar Tropfen Wasser gegossen werden. Beim Verdampfen des nach Wartha's Vorgang dargestellten starren Körpers in einem Uhrglase bei gewöhnlicher Temperatur bleiben Wassertropfen übrig. Der Wassergehalt des Schwefelkohlenstoffschnee's wurde nach Duclaux's Methode bestimmt: der Schnee, vom flüssigen Schwefelkohlenstoff durch vorsichtiges Blasen möglichst vollständig befreit, wurde in einem mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Uhrgläschen abgewogen; dann wurden einige Körnchen geschmolzenen Chlorcalciums hinzugegeben und das Gläschen wieder gewogen; schliesslich wurde der Schwefelkohlenstoff in einem vorgewärmten Sandbade abgedampft und das Gläschen nochmals gewogen und das Gewicht des Gläschens allein selbstverständlich in Rechnung gezogen. Auf diese Weise ergaben drei Versuche den Wassergehalt des Schnee's zu 17,3 %, 36,14 % und 27,09 %. Die erstere Zahl entspricht annähernd der Formel $CS_2 + H_2O$ (dieselbe verlangt 19,14 %).

Da mir die Arbeit Duclaux's nur aus dem Auszuge bekannt ist, so weiss ich nicht, ob seine zehn Bestimmungen erhebliche Unterschiede zeigen. Ich fand es für unnöthig, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen. Bedenkt man nämlich, dass Wasser oder Wasserdampf mit dem Schwefelkohlenstoffschnee in Berührung erstarrt, und überschüssige Luft bei der Darstellung desselben kaum vermieden werden kann, also in diesem Falle der Wassergehalt erhöht wird, — so ist es andererseits kaum möglich, die noch nicht verflüssigten Antheile des Kohlensulfids wegzublasen oder abzupressen, ohne auch einen Theil aus der festen Verbindung zu verlieren. Ich glaube demnach, dass unter den angegebenen Umständen, auf die Aufstellung einer Formel gänzlich Verzicht geleistet werden muss, da ja diese Umstände nicht einmal die Garantie bieten, ob zur Bildung des festen Körpers überhaupt Wasser nothwendig sei? Diese Frage schien mir wichtig genug, um sie einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

Zu diesem Zwecke ist ein absolut trockener Raum nothwendig, in welchem man den Schwefelkohlenstoff einer raschen Verdampfung unterwerfen kann. Ein solcher Raum kann auf die einfachste Weise der Art hergestellt werden, dass man den in einer flachen Schaale befindlichen Schwefelkohlenstoff mit einer absoluten Alkoholschicht

(selbst Weingeist von 95 Vol. Proc. genügt) bedeckt, und in die Flüssigkeit einen ziemlich starken Luftstrom einführt. Bevor die Luft zum Schwefelkohlenstoff gelangt, wird sie vollständig getrocknet, und man beobachtet nun, dass zwar der Schwefelkohlenstoff zunächst milchig getrübt wird, aber nach dem Unterbrechen des Luftstromes unter dem Weingeist allsogleich zu einer vollkommen klaren, homogenen Masse zusammenfliesst. Die milchige Färbung ist nur die Folge einer feinen Vertheilung des Kohlensulfid's in Weingeist. Auf diese Weise kann eine grosse Menge Schwefelkohlenstoff verflüchtigt werden, ohne dass sich in der Flüssigkeit die blumenkohlartigen Krystallmassen gebildet hätten. Die Temperatur der Flüssigkeit sinkt während der Operation von + 20° auf — 11,5° herab und nur an jenen Stellen des Thermometers, welche von der Flüssigkeit nicht berührt wurden, konnte eine äusserst geringe Schneebildung beobachtet werden.

Eine sehr interessante Erscheinung tritt auf, wenn statt Weingeist zu obigen Versuchen concentrirte Schwefelsäure angewandt wird. Die Schneebildung an jenen Stellen des Thermometers, welche von der Flüssigkeit nicht berührt werden, ist hier stärker zu beobachten, da Schwefelsäure schwerer als Schwefelkohlenstoff ist, und die Entwässerung der Luft also nicht unter so günstigen Umständen erfolgt, wie bei dem vorigen Experiment. Aber auch hier ist die Schneebildung verhältnissmässig äusserst gering. Die Temperatur der Flüssigkeit sinkt auf — 9° C., wenn auf 1—2 CC. Schwefelsäure 10—15 CC. Schwefelkohlenstoff genommen wurden, und man beobachtet, dass dann in derselben statt der charakteristischen blumenkohlartigen Massen, durchsichtige Krystalle auftreten, welche die Temperatur der Flüssigkeit so lange auf + 8 bis + 8,3° C. erhalten, bis die letzte Spur derselben geschmolzen ist. Diese Krystalle sind offenbar das zweite Hydrat der Schwefelsäure: $H_2SO_4 + H_2O$, welche nach Chaptal bei 9°, nach Dalton bei über 7,5°, nach Jaquelin endlich bei 8° schmelzen. Als Vorlesungsversuch eignet sich diese Darstellungsweise des zweiten Schwefelsäurehydrates vollkommen.

Diese zwei Versuche beweisen nun hinlänglich, dass zur Bildung des Schwefelkohlenstoffschnee's in der That Wasser nothwendig sei, dass mit der Krystallbildung Wasserbindung verbunden sei. Der freudig begrüsste „starre Schwefelkohlenstoff" muss hienach noch immer unbekannt bleiben. Was aber das sogenannte Schwefelkohlenstoffhydrat anbelangt, so bin ich eher geneigt, es als eine erstarrte Lösung des flüssigen Schwefelkohlenstoffes in Wasser, oder umgekehrt des Wassers in Schwefelkohlenstoff anzusehen. In dieser Beziehung mag erwähnt werden, dass in dieser Richtung angestellte Versuche, ein fortwährend in Bewegung gehaltenes Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Wasser in Kochsalz und Schnee zum Gefrieren zu bringen, zwar ein sehr zweifelhaftes, aber doch insofern beachtenswerthes Resultat

lieferten, als die entstandenen Eiskrusten, nachdem sie vom flüssigen Schwefelkohlenstoff durch Abgiessen und Abblasen befreit waren, beim Schmelzen nebst viel Wasser auch Tropfen von Schwefelkohlenstoff lieferten. Unter so ungünstigen Umständen kann freilich ein besseres Resultat nicht erwartet werden, dennoch bemerke ich ausdrücklich, dass aus dem letzten Versuch nur eine Vermuthung geschöpft wurde.

Pest, Ende Januar 1871.

---

36. E. L. Mayer: Vorläufige Notiz über die Einwirkung von Zinkchlorid, der salpetrigen Säure, des Chlorkalks und der Chlorwasserstoffsäure auf Morphin, sowie von Zinkchlorid auf Papaverin.

(Eingegangen am 6. Februar.)

Einwirkung von Zinkchlorid auf Morphin.

Nachdem eine Reihe von Versuchen, das Morphin durch Behandlung mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln zu zersetzen, missglückt war, und da nach andern Angaben zugeschmolzene, Morphin und Wasser enthaltende, einer höhern Temperatur ausgesetzte Röhren regelmässig springen sollen, was auf Entwickelung eines permanenten Gases schliessen liesse, kam ich auf den Gedanken Morphin mit gesättigten Salzlösungen in höherer Temperatur zu behandeln, in der Hoffnung, hierdurch entweder eine Spaltung desselben herbeizuführen, oder demselben wenigstens die Elemente des Wassers zu entziehen.

Zu dem Zweck wählte ich erst Chlorcalcium in bei circa 150° C. gesättigter Lösung, jedoch ohne Erfolg. Ein besseres Resultat erhielt ich mit Chlorzink, und verfuhr ich dabei folgendermaassen:

Eine bei circa 200° C. siedende Chlorzinklösung wurde nach dem Abkühlen auf 110° C. mit einer heiss gesättigten Lösung von chlorwasserstoffsaurem Morphin vermischt. Nach 1½stündigem Erhitzen auf 120° C. wurde die Mischung in Wasser gegossen und nach dem Erkalten mit kohlensaurem Natron übersättigt. Die röthliche Farbe des Aetherauszugs (übrigens ein Zeichen weitergegangener Zersetzung), liess gleich auf Vorhandensein von Apomorphin schliessen, welche Base denn auch durch Schütteln des Aethers mit Chlorwasserstoffsäure in ziemlich reichlicher Menge erhalten wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser, gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei:

0,4110 Gr. bei 100° C. getrockneter Substanz, 1,0115 Gr. Kohlensäure und 0,2310 Gr. Wasser.

	berechnet:		gefunden:
C_{17}	204,0	67,22	67,12
H_{18}	18,0	5,93	6,24
N	14,0		
O_2	32,0		
Cl	35,5		
	303,5		

Was mit der Formel übereinstimmt: $C_{17}H_{17}NO_2,HCl$.

Da dem erhaltenen Körper noch ausserdem alle Reactionen des Apomorphin's sowie dessen physiologische Effecte zukamen, so wurden weitere Versuche als überflüssig erachtet.

Wie ich erst kürzlich bemerkte, geht der Bildung des Apomorphin's noch die eines andern Körpers voraus, der unlöslich in Aether ist und sich höchst wahrscheinlich nur durch — $HO\frac{1}{2}$ von Morphin unterscheidet. Diesem schön krystallisirenden Körper kommt nach vorläufigen Versuchen die Eigenschaft Erbrechen zu bewirken ebenso zu, wie dem Apomorphin.

Auch machte ich die Beobachtung, dass bei oben beschriebener Darstellung des Apomorphin's gleichzeitig noch eine weitergehende Zersetzung stattgefunden hatte, und in der That wird durch Steigerung der Temperatur auf circa 170° C. gar kein Apomorphin mehr erhalten; Aether löst alsdann ein braunes, zähflüssiges, basisches Product. Mit der Untersuchung beider Körper bin ich gegenwärtig beschäftigt.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Morphin.

Für die folgenden Versuche stellte ich die salpetrige Säure dar aus Salpetersäure vermittelst arseniger Säure.

Leitet man die so erhaltene, etwas mit Wasser gewaschene Säure in sehr starkem Strom in Wasser, das reines Morphin, am besten im Verhältniss von 30:1 suspendirt enthält, so löst sich in kurzer Zeit alles Morphin auf, mit dem Wasser eine dunkle Flüssigkeit bildend. Wenn nur noch wenige Flocken Morphin sichtbar sind, wird rasch filtrirt, wobei gewöhnlich schon auf dem Filter die Ausscheidung eines gelben Körpers beginnt, der sich im Filtrat rasch vermehrt. Schon nach 24 Stunden hat sich circa 50 pCt. des verwendeten Morphin's in Form erkennbarer, gelber bis rothgelber Krystalle ausgeschieden, worauf die Flüssigkeit ein helleres Ansehen hat und die Bildung dieses Körpers nur langsam von statten geht. Bewegen oder Erwärmen hat wieder vermehrte Ausscheidung zur Folge; es wurde jedoch bei der Darstellung des zu den folgenden Versuchen verwendeten Körpers absichtlich jedes Erwärmen vermieden.

Diese Krystalle wurden erst mit Wasser und hierauf mit einer grossen Menge von kaltem Alkohol gewaschen und sodann über Schwefelsäure getrocknet.

Ich bezeichne hier diesen Körper mit A.

Es gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff, bei vorgelegtem Kupfer, von der über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

I. 0,5720 Gr. Subst. 1,2970 Gr. Kohlensäure u. 0,3305 Gr. Wasser,
II. 0,3992 „ „ 0,9031 „ „ „ 0,2263 „ „
III. 0,3530 Gr. derselben Substanz gaben 24,6 CC. Stickstoff bei 0° C. und 760^{mm} Barometerdruck.

	berechnet:		gefunden: I.	II.	III.
C_{17}	204	61,44 pCt.	61,86 pCt.	61,69 pCt.	
H_{20}	20	6,02 „	6,42 „	6,29 „	
N_2	28	8,43 „			8,74 pCt.
O_5	80				
	332				

Bei 125° C. färbt sich der Körper braun, ohne Zersetzung zu erleiden.

0,3416 Gr. über Schwefelsäure getrockneter Substanz verloren bei 125° C. 0,0185 Gr Wasser.

	berechnet:		gefunden:
C_{17}	204		
H_{18}	18		
N_2	28		
O_4	64		
H_2O	18	5,42 pCt.	5,40 pCt.
	332		

Ich fasse demnach den Körper als eine Nitrosoverbindung auf, und gebe ihm vorläufig die Formel: $C_{17}H_{18}(NO)NO_3 + H_2O$.

Damit stimmt auch folgende Verbrennung des bei 125° C. getrockneten Körpers überein: 0,3145 Gr. bei 125° C. getrocknete Substanz gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff bei vorgelegtem Silber verbrannt: 0,7490 Gr. Kohlensäure und 0,1625 Gr. Wasser.

	berechnet:		gefunden:
C_{17}	204	65,00 pCt.	64,95 pCt.
H_{18}	18	5,73 „	5,74 „
N_2	28		
O_4	64		
	314		

$$C_{17}H_{18}(NO)NO_3.$$

Körper A bringt mit Eisenchlorid, auch nach gehörigem Auswaschen, eine schwarze Färbung hervor.

B. Nachfolgende mit III. und IV. bezeichneten Analysen wurden mit Substanz ausgeführt, die durch allmäliges Lösen des Körpers A in bedeutenden Mengen Alkohol und Abdestilliren desselben. erhalten war. Substanz von I. und II. unterscheidet sich von der bei A angeführten Behandlung dadurch, dass anstatt mit kaltem Alkohol zu waschen, mit Alkohol gekocht wurde.

Es gaben von der bei 110° C. getrockneten Substanz:

I. 0,5584 Gr. 1,2915 Gr. Kohlensäure und 0,3132 Gr. Wasser.

II. 0,4160 Gr. 0,9615 Gr. Kohlensäure und 0,2320 Gr. Wasser.

Bei 106° getrocknet:

III. 0,4360 Gr. 1,0100 Gr. Kohlensäure und 0,2350 Gr. Wasser.

IV. 0,4647 Gr. 1,0772 Gr. Kohlensäure und 0,2655 Gr. Wasser.

	berechnet:		gefunden: I.	II.	III.	IV.
C_{17}	204	63,15 pCt.	63,04 pCt.	66,04 pCt.	65,18 pCt.	63,22 pCt.
H_{19}	19	5,88 „	6,23 „	6,19 „	5,99 „	6,34 „
N_2	28					
$O 4\frac{1}{2}$	72					
	323					

Die nächstliegende Formel ist demnach: $(C_{17}H_{18}[NO]NO_3)\,2\,H_2O$, die ich beim jetzigen Stand meiner Untersuchung annehmen muss.

C., D. Wird Körper A mit Wasser gekocht, so findet eine Zersetzung, oder vielleicht Spaltung statt. Schon vor dem Kochen entwickelt sich ein geruchloses Gas, weiter ist aber keine Veränderung wahrzunehmen. Nach dem Filtriren durch einen Dampftrichter scheidet das Filtrat sehr bald einen feinen Niederschlag ab, während auch nach oft wiederholtem Kochen ein Rückstand bleibt. Ersterer Körper, C, ist entweder in dem Zustande, wie ich ihn direct aus Wasser erhielt, nicht ganz rein, oder ein Gemenge. Der zurückbleibende Antheil, Körper D, ist nach dem gehörigen Auskochen unlöslich in Wasser oder Aether, fast ganz unlöslich in Alkohol und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Da ich denselben mit Papierfasern gemengt vor mir hatte, so suchte ich dennoch eine zur Verbrennung I. und II. und zur Stickstoffbestimmung ausreichende Menge durch Kochen mit sehr grossen Mengen von Alkohol und Abdestilliren des letzteren rein zu erhalten. Substanz zur Verbrennung III. stammt aus einer andern, gehörig rein gehaltenen Darstellung.

Mit Kupferoxyd und Sauerstoff bei vorgelegtem Kupfer verbrannt gaben von der bei 110° C. getrockneten Substanz:

I. 0,4582 Gr. 1,1377 Gr. Kohlensäure und 0,2643 Gr. Wasser.
II. 0,4120 Gr. 1,0215 Gr. Kohlensäure und 0,2340 Gr. Wasser.
III. 0,3395 Gr. 0,8440 Gr. Kohlensäure und 0,2030 Gr. Wasser.
IV. 0,3345 Gr. gaben 13,52 CC. Stickstoff bei 0° C. und 760^{mm} Barometerdruck.

Weil ich mich noch nicht bestimmt für eine der folgenden Formeln entscheiden kann, so führe ich beide nebeneinander an.

	Berechnet:					Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C_{17}	204	67,77 %	C_{17}	204	68,00 %	67,72 %	67,62 %	67,80 %	
H_{19}	19	6,31 „	H_{18}	18	6,00 „	6,40 „	6,31 „	6,66 „	
N	14	4,65 „	N	14	4,66 „				5,07 %.
O_4	64		O_4	64					
	301			300					

Eisenchlorid giebt keine Reaction, mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich Chlor und wie es scheint noch ein anderes Gas, mit verdünnter Schwefelsäure entweicht ein geruchloses Gas.

E. F. Indem voraussichtlich aus dem Körper A durch Schwefelsäure ganz der nämliche Körper entstehen musste, wie aus D, so führte ich vergleichende Versuche aus, welche diese Voraussetzung bestätigten.

Körper A mit einer Mischung von $\frac{1}{3}$ concentrirter Schwefelsäure und $\frac{2}{3}$ Wasser kalt übergossen, entwickelt stürmisch rothe Dämpfe; in einer oben verschlossenen Glasröhre über Quecksilber jedoch ein farbloses, erst bei Luftzutritt rothe Dämpfe bildendes Gas. Das organische Zersetzungsproduct löst sich hierauf, auch beim Erwärmen, nicht auf, so lange diese, die überschüssige Schwefelsäure enthaltende, röthliche Flüssigkeit nicht entfernt ist. Ganz ähnlich verhält sich Körper D, es entweicht hierbei ein geruchloses Gas. Das Auswaschen dieser Niederschläge auf einem Filter gelingt nicht, indem deren Oberfläche bald undurchlassend wird, man muss sie daher durch öfteres Aufgiessen von Wasser und Decantiren reinigen und schliesslich aus Wasser umkrystallisiren. Bei 100° C. verändern die Krystalle ihr Aussehen nicht.

Eisenchlorid giebt bei beiden Körpern keine Reaction. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich gelb, mit einem Stich in Roth.

Folgende Verbrennungen wurden ausgeführt mit chromsaurem Blei und Sauerstoff, bei vorgelegtem Silber.

E, erhalten aus D, 0,2482 Gr. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,5272 Gr. Kohlensäure und 0,1422 Gr. Wasser.

		Berechnet:				Gefunden:
C_{34}	408	57,95 pCt.	C_{34}	408	58,1 pCt.	57,93 pCt.
H_{44}	44	6,25 „	H_{42}	42	5,98 „	6,36 „
N_2	28		N_2	28		
S	32		S	32		
O_{12}	192		O_{12}	192		
	704			702		

Beide Körper lassen sich bei 125° C. ohne weitere Veränderung als Zerfallen der Krystalle trocknen. Es verloren Körper E und F von 100—125° C.:

E 0,4000 Gr. Substanz 0,0205 Gr. Wasser.
F 0,7285 Gr. Substanz 0,0375 Gr. Wasser.

		Berechnet:				Gefunden: E.	F.
C_{34}	408		C_{34}	408			
H_{40}	40		H_{38}	38			
N_2	28		N_2	28			
S	32		S	32			
O_{10}	160		O_{10}	160			
$2(H_2O)$	36	5,11 pCt.	$2(H_2O)$	36	5,13 pCt.	5,13 pCt.	5,14 pCt.
	704			702			

Wie bei den vorhergehenden Körpern, so kann ich auch hier noch keine Entscheidung treffen zwischen den Formeln:

$$2\,(C_{17}H_{19}NO_3)\,2H_2O, H_2SO_4 \text{ und}$$
$$2\,(C_{17}H_{18}NO_3)\,2H_2O, H_2SO_4.$$

Die Verbrennung der bei 125° C. getrockneten Körper ergab folgende Resultate:

E.	0,3060 Gr. Subst. gaben			0,6855 Gr. Kohlensäure			u. 0,1688 Gr. Wasser.			
F.I.	0,2264 „	„	„	0,5080 „	„	„	0,1265 „	„		
F.II.	0,3107 „	„	„	0,6996 „	„	„	0,1685 „	„		

Berechnet:						Gefunden:		
						E.	F. I.	F. II.
C_{34}	408	61,08 %	C_{34}	408	61,26 %	61,09 %	61,19 %	61,39 %.
H_{40}	40	5,98 „	H_{38}	38	5,70 „	6,12 „	6,20 „	6,02 „
N_2	28		N_2	28				
S	32		S	32				
O_{10}	160		O_{10}	160				
	668			666				

F 0,3111 Gr. bei 125° C. getrockneter Substanz gaben 0,1090 Gr. schwefelsaures Barium.

Berechnet:						Gefunden:
C_{34}	408		C_{34}	408		
H_{38}	38		H_{36}	36		
N_2	28		N_2	28		
O_6	96		O_6	96		
H_2SO_4	98	14,69 pCt.	H_2SO_4	98	14,71 pCt.	14,73 pCt.
	668			666		

Diese Analysen, zusammen mit dem sonstigen Verhalten, beweisen zur Genüge, dass diese Körper identisch sind, wonach beiden eine der 2 Formeln entspricht:

$$2\,(C_{17}H_{19}NO_3)\,H_2SO_4, \text{ oder}$$
$$2\,(C_{17}H_{18}NO_3)\,H_2SO_4.$$

Durch Ammoniak wird die Base selbst in feinster Zertheilung gefällt, sie giebt mit Eisenchlorid schwarz; ich habe sie aber noch nicht für sich untersucht.

Die Analysen vom Körper A und das ganze Verhalten der chlorwasserstoffsauren und schwefelsauren Verbindungen, namentlich auch deren physiologische Unwirksamkeit, beweisen zur Genüge, dass ich es nicht mit salpetrigsaurem Morphin zu thun habe. Eine Vergleichung des letzteren und des von Schützenberger daraus dargestellten Oxymorphin's*) mit meinen Körpern, war mir bisher noch nicht möglich. Dass Schützenberger ein chlorwasserstoffsaures und schwefelsaures Oxymorphin beschreibt, spricht gegen Identität letzteren Kör-

*) Jahresber. 1855, S. 446.

pers mit meinem Körper D. Ob ich darin H_{18} oder H_{19} anzunehmen habe, darüber wird, hoffe ich, die Untersuchung vom Körper C, sowie die Bestimmung der bei den verschiedenen Zersetzungen auftretenden Gase entscheiden. In dieser Richtung angestellte Experimente haben bis jetzt, hauptsächlich aus Mangel an Substanz, noch keine Resultate geliefert. Körper A scheint mit Wasser zusammen schon im Vacuum Zersetzung zu erleiden. Ich werde darauf hinzielende Versuche fortsetzen, und unterlasse daher vorerst, meinen Körpern Namen zu geben.

Einwirkung von Chlorkalk und Chlorwasserstoffsäure auf Morphin.

Morphin in überschüssiger verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit einer grössern Menge Chlorkalklösung versetzt, scheidet grünlich weisse Flocken ab, die bei weiterem Chlorwasserstoffsäurezusatz nicht verschwinden. Ganz die nämliche Erscheinung tritt ein mit der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Mutterlauge von dem oben beschriebenen Körper A, die ich dann auch hier zum Ausgangspunkt wählte.

Die wie angegeben erhaltenen Flocken wurden auf einem Trichter gesammelt und der Flüssigkeit, welche ebenfalls eine grössere Menge desselben Körpers enthält, mit Aether entzogen. Beide Antheile wurden hierauf zweimal in einer geringen Menge kochenden Alkohols gelöst, mit Wasser ausgefällt, nochmals in Aether gelöst, und dieser abdestillirt, worauf das in der Retorte zurückbleibende Oel über Schwefelsäure nach etwa zehn Tagen krystallinisch erstarrt. Gleichzeitig ist ein Geruch nach Chlorpikrin wahrzunehmen.

Dieser Körper löst sich nicht in Säuren, sehr leicht in Ammoniak oder Alkohol, auch in Aether. Leider reichte mein Vorrath nicht weiter als zu folgender, mit chromsaurem Blei und Sauerstoff ausgeführten Verbrennung und zu einer Chlorbestimmung nach der Methode von Carius:

I. 0,4510 Gr. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben: 0,6701 Gr. Kohlensäure und 0,1707 Gr. Wasser.

II. 0,2610 Gr. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben: 0,2196 Gr. Chlorsilber.

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.
C_{17}	204,0	— 40,75 pCt.	40,52 pCt.	
H_{16}	16,0	— 3,19 „	3,37 „	
Cl_3	106,5	— 21,27 „		20,85 pCt.
N	14,0			
O_{10}	160,0			
	500,5			

$C_{17}H_{16}Cl_3NO_{10}$.

Weitere Untersuchungen behalte ich mir vor.

Einwirkung von Zinkchlorid auf Papaverin.

Zu einer bei 190° C. gesättigten, auf 115° C. abgekühlten Lösung von Chlorzink wurde eine concentrirte Lösung von chlorwasserstoffsaurem Papaverin gegeben. Nach kurzem Erwärmen stand die Temperatur auf 125° C., worauf ich die Operation unterbrach, die Mischung in Wasser goss und mit kohlensaurem Natron absättigte. Aether extrahirte daraus eine bedeutende Quantität einer Base, die diesem durch Schütteln mit Chlorwasserstoffsäure entzogen wurde. Schon einmaliges Umkrystallisiren genügt, den Körper rein zu erhalten; dabei muss die Lösung sehr stark concentrirt werden, ehe sie Krystalle — wahrscheinlich rhombische — absetzt, und auch dann erfolgt dies sehr langsam.

Mit chromsaurem Blei und Sauerstoff verbrannt gaben von der bei 100° C. getrockneten Substanz:

I. 0,2861 Gr. 0,6821 Gr. Kohlensäure und 0,1623 Gr. Wasser.
II. 0,4522 Gr. 0,1737 Gr. Chlorsilber.

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.
C_{20}	240,0	— 65,30 pCt.	65,01 pCt.	
H_{22}	22,0	— 5,98 „	6,30 „	
N	14,0			
$O3\frac{1}{2}$	56,0			
Cl	35,5	— 9,65 „		9,49 pCt.
	367,5			

Ich gebe diesem Körper die Formel $C_{40}H_{42}N_2O_7, 2HCl$, entstanden wie folgt: $2(C_{20}H_{22}NO_4) - H_2O = C_{40}H_{42}N_2O_7$.

Bei weiterem Erhitzen von Papaverin mit Chlorzink, sowie bei der Behandlung mit Chlorkalk und Chlorwasserstoff entstehen ähnliche Produkte wie beim Morphin unter Einwirkung genannter Agentien, und beschäftige ich mich soeben weiter mit diesem Gegenstand.

Sämmtliches Material zu dieser Arbeit wurde mir von den HH. Mac Farlan in Edinburgh zur Verfügung gestellt, wofür ich denselben hier meinen besten Dank ausspreche.

Glasgow, im Januar 1871.

Correspondenzen.

37. R. Gerstl, aus London am 28. Januar.

Die folgenden Mittheilungen sind in der jüngsten Sitzung der „Chemical Society“ zum Vortrage gekommen: „Einwirkung von Schwefelsäure auf die natürlichen Alkaloïde.“ Von H. E. Armstrong.

Durch Behandeln von Morphin mit Schwefelsäure erhielt Arppe 1845 einen Körper, dem er die Formel $4(C_{35}H_{40}N_2O_6) + 5SO_3$ gab. Laurent und Gerhardt, gestützt auf ihre Untersuchungen über die Amide und Anilide, bezweifelten die Richtigkeit dieser Formel und unternahmen neue Experimente mit Morphin sowohl als auch mit Narcotin. Aus den gewonnenen Resultaten leiteten sie die Formeln $C_{34}H_{36}N_2O_8S$ und $C_{46}H_{52}N_2O_{16}S$ ab und benannten die zwei Körper bezüglich Sulfomorphid und Sulfonarcotid, indem sie dieselben als entstanden betrachteten aus den neutralen Sulfaten der Basen durch Elimination der Elemente von zwei Molecülen Wasser. Die Verbindungen erschienen ihnen als wahre Amide, welche dieselben Beziehungen hätten zu den schwefelsauren Salzen der bezüglichen Basen, wie Sulfamid und Sulfanilid zu den schwefelsauren Verbindungen des Ammoniaks und des Anilins. In dieser Meinung wurden sie bestärkt durch den Umstand, dass durch kaustisches Kali keine Base aus der Narcotinverbindung abgeschieden werden konnte. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Codeïn erhielten die Experimentatoren einen Körper, dessen Zusammensetzung identisch war mit der des Codeïns, und den sie modificirtes oder amorphes Codeïn nannten. Allein seit den Untersuchungen von Mathiessen, Foster, Wright u. A. über die organische Basen, erschienen die eben erwähnten Ansichten über die Constitution der obigen Körper nicht mehr begründet. Die Entdeckung des Apomorphins liess sogleich vermuthen, dass das Sulfomorphid eigentlich ein schwefelsaures Salz des Apomorphins wäre. Es gelang in der That Mathiessen und Wright Apomorphin abzuscheiden aus dem durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Morphin erhaltenen Producte. Diese Reaction liess nun ein ähnliches Verhalten bei Narcotin und Codeïn vermuthen, welche Vermuthung aber nicht bestätigt ward. Bei Erhitzen von Narcotin mit Schwefelsäure erhielt Hr. Armstrong Dimethylnarcotin. Das Erhitzen muss eingestellt werden, sobald das Gemenge von Narcotin und Säure, welche letztere mit gleichem Volum Wasser verdünnt ist, eine röthliche Farbe erhalten hat. Die Einwirkung verläuft somit nach der Gleichung:

$$C_{25}H_{22}NO_7 + H_2SO_4 = C_{21}H_{21}NO_7 + CH_3HSO_4.$$

Wird das Erhitzen länger fortgesetzt, so wird ein weiteres Atom CH_3 ausgeschieden, wahrscheinlich auch ein drittes noch, aber das erhaltene Product ist unrein — schweflige Säure entweicht und theilweise Verkohlung tritt ein. Es ist wahrscheinlich, dass die von Laurent und Gerhardt analysirte Substanz ein Gemenge von schwefelsaurem Di- und Monomethylnarcotin gewesen. Was sie besonders veranlasste, den Körper für ein Amid anzusehen, war der Umstand, dass Dimethylnarcotin in Kalilauge löslich ist, und dass auf Zusatz einer Säure das bezügliche Salz gefällt und nur auf Zufügen

einer grösseren Menge Wassers wieder gelöst werden kann. Beim Behandeln von Codeïn mit Schwefelsäure, Niederschlagen des Productes mit kohlensaurem Natron, Reinigen des Niederschlages und Auflösen in Salzsäure erhielt Hr. Armstrong eine krystallinische Verbindung, deren Analyse Zahlen ergab, welche mit denen des salzsauren Codeïns vollkommen übereinstimmen. Das erste Ergebniss der Einwirkung der Schwefelsäure auf Codeïn ist daher die Bildung eines mit demselben isomeren Körpers. Die neue Base unterscheidet sich vom gewöhnlichen Codeïn durch folgende Eigenschaften: Sie wird aus löslichen Verbindungen durch kohlensaures Natron als amorphes Pulver niedergeschlagen, während Codeïn stets krystallinisch ausfällt; die Salzsäureverbindung, welche in Bündeln von hexagonalen Pyramiden erscheint, verliert bei 100° all ihr Krystallisationswasser, während aus dem salzsauren Codeïn dies erst bei 120° ausgetrieben werden kann; dieser selbe Unterschied ist auch bei den bezüglichen Platinverbindungen, von denen überdies die eine — die der isomeren Base — amorph ist. Bei fernerer Einwirkung von Schwefelsäure können noch weitere H_2O-Molecule herausgenommen werden, und endlich gar, wie Hr. Armstrong glaubt, ein CH_3, was dann zur Bildung von Apomorphin führt; über diesen letztern Punkt übrigens fehlt noch genügende Evidenz. Andere Alkaloide, wie Strychnin und Papaverin, werden durch Schwefelsäure nicht im Geringsten angegriffen.

„Ueber den Ursprung der salpetersauren Salze in Trinkwässern." Von C. Ekin. Die Gegenwart der Salpetersäure wird gewöhnlich auf Rechnung von nachbarlichen Canal- und Düngwässern gesetzt. Der Verfasser aber hat selbe in Quellen gefunden, die ganz und gar ausserhalb des Bereichs solcher Verunreinigungen liegen. Geeignete Untersuchungen zeigten ihm, dass jene Salze von den fossilhaltigen Erdschichten herrühren, durch welche die Wasser geflossen waren.

„Ueber ein neues Alkaloid aus der Chinchonarinde." Von D. Howard. Es wird aus den Mutterlösungen einiger Chininsalze dargestellt. Man löst die gemischten und unreinen Alkaloide der Mutterlösung in Aether, verdampft diesen behandelt den Rückstand mit Oxalsäure, lässt die so gewonnenen Salze aus einer geringen Menge Wassers herauskrystallisiren, entfärbt mit Thierkohle und lässt wieder krystallisiren. Das für die Analyse geeignetste Salz ist das Platinchlorid. Die Bestimmung desselben lieferte Zahlen, welche mit denen des wasserfreien Chinin-Platinchlorids, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $2HCl$, $PtCl_4$, einstimmen. Das oxalsaure Salz ist leicht zu krystallisiren, aber sehr schwer rein zu erhalten; auch ist es sehr veränderlich unter dem Einflusse der Luft und des Lichtes. Es ist ungemein löslich in Wasser, mehr noch in Alkohol, aber unlöslich in Aether. Es verliert sein Krystallisationswasser theilweis eim Vacuum und gänzlich bei Erhitzen zu 100°, bei welcher Temperatur es auch zu schmelzen beginnt.

Seine leichte Zersetzbarkeit bei niedrigem Hitzegrade macht seine Verbrennung höchst schwierig. Die Analyse führt zur Formel:

$$2\,(C_{20}H_{24}N_2O_2),\ C_2H_2O_4 + 9\,aq.$$

Es unterscheidet sich daher vom oxalsauren Chinin durch drei Molecule Krystallwasser. Das Alkaloid selbst, erhalten durch Niederschlagen mittelst Kali oder Natron aus Lösungen seiner Salze, ist ein gelbes Oel, nicht wasserfrei zu erhalten, da es bei allen Trockenversuchen sich zersetzt, leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Aether. Es ist eine kräftige Base, kann durch Ammoniak nicht vollständig abgeschieden werden, welcher Umstand dasselbe als eine stärkere Base denn selbst Chinin erscheinen lässt. Seine Salze sind neutral gegen Lackmus; mit starken Säuren erleiden sie Farbenveränderungen, besonders mit Salpetersäure, welche eine gelbgrüne Farbe hervorruft, selbst in verdünnten Lösungen. Hr. Howard hat bisher nicht entscheiden können, ob dies Alkaloid in allen Chinchonaarten sich findet oder nur in einigen derselben.

In der „Royal Society" theilte Hr. Gore die Fortsetzung seiner Arbeiten über Fluorsilber mit. Ueber den ersten Theil jener Untersuchungen ist seiner Zeit in diesen Blättern*) berichtet worden. In seiner gegenwärtigen Mittheilung besprach Hr. Gore das Verhalten von Fluorsilber gegen Chlor, Brom und Jod bei verschiedenen Temperaturen. Die in Anwendung gebrachten Gefässe waren aus Platin, Kohle und Fluoriden. In Platingefässen wurde Fluorsilber durch Chlor bei Rothglühhitze vollständig zerlegt, $4\,AgF + 4Cl = 4\,AgCl,\ PtF_4$. Gefässe von Kryolith und von Flussspath waren nicht im Stande, geschmolzenes Fluorsilber zurückzuhalten. Andere Gefässe, bereitet aus verschiedenen erdigen Fluoriden durch Zusammenschmelzen und Giessen, oder durch Zusammenbacken, waren ebenfalls unfähig, geschmolzenes Fluorsilber aufzunehmen. Bei etwa 15° ward Fluorsilber nur oberflächlich angegriffen durch Chlor im Laufe von achtunddreissig Tagen. Erhitzt in einem Platingefässe auf 110° wurde es während fünfzehn Tagen nur wenig zerlegt. Leitet man Chlor durch eine wässerige Lösung von Silberfluorid, so wird unter Erhitzung Sauerstoff in Freiheit gesetzt, nach der Gleichung

$$8\,AgF + 8Cl + 4H_2O = 5\,AgCl + 3\,AgClO + 8\,HF + O \text{ oder}$$
$$= 7\,AgCl + AgClO_3 + 8\,HF + O.$$

Trockenes Salzsäuregas zerlegt Fluorsilber vollständig, wenn dieses sich in geschmolzenem Zustande befindet. Brom greift Fluorsilber in der Kälte nur sehr wenig an, eine Vermehrung der Temperatur bis auf nahe 100° scheint keinen Einfluss hierauf zu haben. Wird aber die Erhitzung in Platingefässen bis auf niedere Rothgluth gebracht, so wird das Fluorsilber gänzlich zersetzt; ein Theil des Fluors entweicht, ein

*) Diese Berichte III. S. 38.

anderer Theil greift das Platin an, und es bildet sich ein unlösliches Platinfluorid und Bromsilber. In Kohlenschalen bei gleicher Temperatur wird alles Silbersalz in Bromid verwandelt, und das Fluor entweicht in Verbindung mit Kohle. Auf eine wässerige Lösung von Fluorsilber wirkte Brom in ähnlicher Weise wie Chlor. Jod greift das Fluorsilber in der Rothglühhitze in dem Brom analoger Weise an. Ein merklicher Unterschied in den Einwirkungen von Chlor, Brom und Jod besteht darin, dass die Säuren der zwei Letzteren reichliche Niederschläge in den wässerigen Lösungen von Fluorsilber hervorbringen, während Chlorsäure es nicht thut.

In der „Royal Institution" gab Dr. Odling den ersten einer Reihe von Vorträgen über Davy's Entdeckungen. Dass diese Vorträge ein ungewöhnliches Interesse darbieten, braucht wohl nicht erst bemerkt zu werden. Auf demselben Platze, von dem aus Dr. Odling heute spricht, und theilweise mit den gleichen Apparaten, die bei diesen Vorträgen in Gebrauch kommen, hat Davy jene Entdeckungen verkündigt und demonstrirt, welche seine Zeitgenossen in so hohes Erstaunen versetzt haben, und welche noch immer Grundlagen der heutigen Chemie sind.

Gelegentlich der Erwähnung von Dr. Odling's Namen möchte ich darauf aufmerksam machen, dass die in Hrn. v. Richter's jüngster Petersburger Correspondenz*) mitgetheilten Ideen von Mendelejeff über ein natürliches System der Elemente, vor einigen Jahren bereits von Dr. Odling ausgesprochen worden, wie dies aus dem Artikel *Atomic Weights* in Watt's *Dictionnary of Chemistry* zu ersehen ist.

---

38. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1660. R. S. Merril, Norfolk, Vereinigte Staaten. „Lichterzeugung mit schweren Kohlenwasserstoffen" Datirt 8. Juni 1870.

Die schweren (späteren) Destillationsproducte von Kohle und Petroleum, deren Dichte nicht mehr als 38° B. beträgt, werden in einem hohlgeformten Dochte verbrannt, zu welchem in künstlicher Weise ein Strom von atmosphärischer Luft geführt wird.

1662. H. & C. Klemm, Reutlingen, Würtemberg. „Lederbereitung für Maschinen-Riemen." Datirt 8. Juni 1870.

Die Häute werden nach erfolgter Gerbung mit Traubenzucker in Verbindung mit Leim, Stearin, Glycerin, Talg, Leinöl, Klauenfett oder sonst einer fetten Substanz behandelt.

---

*) Diese Berichte III. S. 990.

1697. M. Honigmann, Aachen, Preussen. „Kohlensaures Natron."
Datirt 13. Juni 1870.

Der Entdecker leitet Kohlensäure, erhalten durch Verbrennen von Cokes, in die Laugen von kohlensauren Natron, wobei sich Bicarbonat bildet, das zum grössten Theil aus der Lösung fällt. Durch Glühen wird aus dem doppeltkohlensauren das einfachkohlensaure Natron erhalten.

1706. R. S. Stoper, Northfleet. „Behandlung von Cloakenstoffen."
Datirt 14. Juni 1870.

Die Cloakenflüssigkeit wird der Gährung überlassen, damit die stickstoffhaltigen Substanzen in kohlensaures Ammoniak verwandelt werden, und sodann mit löslichen Magnesiasalzen und phosphorsauren Alkalien und Kalk vermengt, um Ammon-Magnesia-Phosphat zu bilden, das mit verschiedenen in der Cloakenmasse enthaltenen thierischen Stoffen niederfällt.

1676. P. Spence, Newton-Heath. „Darstellung von Alaun."
Datirt 9. Juni 1870.

Der Patentinhaber nimmt als Grundmaterial ein in Westindien sich vorfindendes Mineral, das unter dem Namen Rodondo Phosphat bekannt ist, und aus Thonerde und Phosphorsäure mit etwas Eisen besteht. Das Mineral wird klein gepocht, mit Kohle in Kalköfen bis zur Rothgluth erhitzt und sodann in bleiernen Pfannen mit Schwefelsäure von 1,6 Dichte übergossen. Das Auflösen zu beschleunigen, wird Dampf in die Mischung geleitet. Die Menge der Schwefelsäure hängt von dem Thonerdegehalte des Minerals ab. Nach stattgehabter Auflösung wird die Flüssigkeit mit Wasser bis auf 1,45 Dichte verdünnt und nun in geschlossene Bleigefässe gebracht, in welche ein Strom von Ammoniakgas geleitet wird. Das Ammoniak wird durch Destillation von bei der Gasfabrikation gewonnenen ammoniakalischen Flüssigkeiten dargestellt. Auf eine Tonne Mineral werden, je nach dem Thonerdegehalte, 600 bis 900 Gallonen dieser Gaswässer verwendet. Nachdem die erforderliche Menge Ammoniaks in die mineralische Lösung destillirt worden, wird diese absetzen gelassen, darauf in Bleipfannen abgezogen und hier krystallisirt. Die Mutterlaugen, welche nunmehr Phosphorsäure mit kleinen Mengen von schwefelsaurer Thonerde, Eisenvitriol und schwefelsaurem oder phosphorsaurem Ammon enthalten können nach Eindampfen oder sonst geeigneter Behandlung für Düngerzwecke verwendet werden.

1758. J. de Weweirne, Gent. „Färben mit Indigo."
Datirt 20. Juni 1870.

Um den Färbeeffect des Indigos zu erhöhen, bereitet der Patent-

inhaber eine Mischung von 1 Kilogr. Indigo, 1 Kilogr. grauem amorphem Zink, 1 Kilogr. Krapp und 100 Gramm Zinnchlorür, welche Substanzen in 1000 Litre Wasser (kalt) vertheilt werden. Dieser Mischung wird sodann 1 Kilogr. gelöschter Kalk zugesetzt. Die Färbeoperation kann mit dieser Flüssigkeit in der Kälte ausgeführt werden.

1770. D. Collet, Paris. „Bleichmittel." Datirt 21. Juni 1870.

Wolle, Seide, Stroh, das Innere von Fässern und Kufen werden anstatt mit Schwefligsäuregas — das specielle Einrichtungen erfordert — mit einer wässerigen Lösung dieser Säure gebleicht. Es ist dies das erste Mal, dass solch eine Lösung in Anwendung gebracht wurde.

1775. L. Hamel, Manchester. „Farben für Calicodruckerei." Datirt 22. Juni 1870.

Das zu bedruckende Zeug passirt durch eine wässerige Lösung von Anilinsalz und chlorsaurem Kali. Die Proportionen sind 1 bis 16 Loth Anilinsalz und $\frac{1}{8}$ bis 4 Loth chlorsaures Kali auf 1 Gallone Wasser, jenachdem eine geringere oder stärkere Dunkelheit in den Nüancen erfordert wird. Das Zeug wird dann getrocknet, mit den verschiedenen Farben bedruckt, wieder während zwei oder mehr Tagen in einem auf etwa 30° erwärmten Zimmer getrocknet und nun in Indigo gefärbt. Die Menge dieses letzteren Farbstoffs variirt von 2 Drachmen zu 2 Loth zu je 1 Pfund Zeug.

1783. B. T. Rabbit, New-York, Vereinigte Staaten. „Glycerin-gewinnung." Datirt 22. Juni 1870.

Um die Seife von der Lauge zu trennen wird anstatt Kochsalzes kaustisches Alkali angewendet, durch welches das Glycerin aufgenommen wird. Die so gewonnene Flüssigkeit wird mit frischem Talg gekocht, wodurch das Alkali gebunden wird, so dass das Glycerin nunmehr bloss mit Wasser gemengt sich abscheidet.

1801. S. F. van Choate, Boston, Vereinigte Staaten. „Destillation alkoholischer Flüssigkeiten." Datirt 24. Juni 1870.

Die alkoholischen Flüssigkeiten werden, wenn in Dampfform, mit Sauerstoff zusammengebracht. Hierdurch werden die verschiedenen Fuselöle und sonstigen unangenehmen Bestandtheile neutralisirt und unschädlich gemacht.

1806. G. Thomson, Glasgow. „Behandlung von Manganerzen und Mangan." Datirt 25. Juni 1870.

Die Erfindung besteht im Reduciren der Manganerze in einem Flammofen mittelst Kohle unter einer Decke von Kochsalz oder sonst einem Chloride, das bei der im Ofen herrschenden Temperatur flüchtig

wird. Diese Decke von geschmolzenem Salz bringt der Patentinhaber auch beim Zusammenschmelzen von Mangan mit Eisen, zur Darstellung von Ferro-Mangan (Spiegeleisen?), in Anwendung.

1821. J. J. Grosheing, Logelbach. „Bereitung von Glucose etc.“ Datirt 27. Juni 1870.

Dies bezieht sich auf die Darstellung von Glucose aus Kartoffelstärke oder sonst einer stärkemehlhaltigen Substanz mittelst Salz- oder Schwefelsäure. Nach stattgehabter Einwirkung wird die Säure neutralisirt mit einer Base, mit welcher sie ein lösliches Salz bildet, das in der Glucose verbleiben kann. Die Menge der Säure hängt ab: erstens, von der Art der in Anwendung gebrachten Säure; zweitens, von der Art der stärkemehlhaltigen Substanz und drittens, von dem Grade der Saccharification, zu dem man die Umwandlung der Stärke führen, und der Gestalt (Syrup oder Zucker), in welcher man das Product erhalten will. Gewöhnlich beträgt die Säuremenge ½ bis 2 auf je ein Hundert der Stärkemehlsubstanz.

1823. R. Kell, Bradford. „Destillation von Petroleum.“ Datirt 27. Juni 1870.

Das zu raffinirende Petroleum wird in eine erste Kammer gebracht, in welcher es auf ein erhitztes cylindrisches Gehäuse tröpfeln gelassen wird. Die Art der Erhitzung wird sogleich beschrieben werden. Die leicht verflüchtigbaren Theile des Oeles werden hier in Dampf verwandelt, der von der Kammer aus in geeignete Kühler geführt wird. Die so condensirte Flüssigkeit ist im Handel als Naphta oder Benzin bekannt. Der in der ersten Kammer nicht verflüchtigte Theil des Petroleums passirt eine zweite, wo derselbe mit Wasserdampf gemengt wird. Hierdurch wird eine weitere Portion des Oeles verflüchtigt. Der so erzeugte gemischte Dampf tritt nun in das oben erwähnte cylindrische Gehäuse der ersten Kammer, welches Gehäuse so eingerichtet ist, dass die heissen Dämpfe es von einem Ende zum andern durchstreichen müssen, ehe sie in die Kühlapparate gelangen. Der zurückbleibende Theil des Petroleums, der auch in der zweiten Kammer unverflüchtigt bleibt, wird durch Hähne abgelassen und mag zu verschiedenen Zwecken benützt werden, wie Schmieröl für Maschinenriemen, Darstellung von Farbstoffen etc.

1845. H. Medlock, Tavistock-square, London. „Abscheider für Fett, Oel etc.“ Datirt 28. Juni 1870.

Dieser Apparat ist nichts weiter als eine veränderte Form des in chemischen Laboratorien üblichen Scheidetrichters.

1348. E. R. Kent, Hamilton, Canada. „Aufbewahrung thierischer und vegetabilischer Substanzen. Datirt 29. Juni 1870.

Die genannten Substanzen werden in geeigneten erwärmten Kammern mit Kohlendämpfen, Schwefligsäuregas und Chlor behandelt. Diese antiseptischen Agentien werden entweder je für sich, oder in verschiedenartigen Combinationen mit einander in Operation gebracht.

Nächste Sitzung: Montag, 13. Februar.

Berichtigungen.

In No. 1, Seite 8, Zeile 5—8 von unten lies.

$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} CH=\ =CH-\ -CO \\ \\ NH- \end{matrix} \right.$ statt $C_4H_4 \left\{ \begin{matrix} CH=\ =CH=\ =CO \\ N \\ H \end{matrix} \right.$

Seite 13, Zeile 10 hinter „Säure" lies noch:
und Unterjodsäure $(H_2J_2O_2(SO_4)_2)$.

Seite 85, Zeile 2, 28 u. 38 lies: „Chloracetylbenzol" statt Chlormethylbenzol und Chlormetylbenzol.

Sitzung vom 13. Februar 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Der Präsident macht auf die inzwischen den Mitgliedern zugegangene Denkschrift auf Gustav Magnus aufmerksam und spricht Namens der Gesellschaft dem Verfasser derselben, Hrn. A. W. Hofmann, den Dank für dieses in liberalster Weise ausgestattete Geschenk aus.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung und General-Versammlung werden als auswärtige Mitglieder gewählt

die Herren:

Gilbert, Dr. phil., Hamburg,
F. Hufschmidt, Elberfeld,
Ad. Schröder, Hannover.

Hr. A. W. Hofmann giebt einen kurzen Bericht über die stattgefundene Bildung einer Chemischen Gesellschaft in Italien. Unter den Auspicien des Hrn. Cannizzaro seien die italienischen Fachgenossen zusammengetreten in derselben Weise, wie wir vor einigen Jahren, und es werde von dieser neuen Gesellschaft eine Zeitschrift veröffentlicht werden, deren Redaction die HH. Schiff, Tassinari, Körner, Paterno und Gabba übernommen hätten. Man sehe, wie unsere Bestrebungen überall Anklang und Nachachtung finden.

Der Präsident theilt mit, dass als Gast Hr. Capt. Liernur anwesend sei.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

1. Chemisch-technisches Repertorium. Von Dr. E. Jacobsen. 1870. Erstes Halbjahr. Geschenk des Hrn. Verf's.
2. Das Naphtalin und seine Derivate. Von M. Balló. Geschenk der Verlagsbuchhdlg F. Vieweg & Sohn.
3. Die Lehre von den Tonempfindungen, als physiologische Grundlage für die Theorie der Musik. Von H. Helmholtz. Geschenk der Verlagsbuchhdlg.
4. Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. Von Dr. R. Otto. Geschenk des Hrn. Verf's.
5. Anleitung zur qualitativen und quantitativen zoochemischen Analyse. Erste Abtheilung. Von Dr. v. Gorup-Besanez. Geschenk des Hrn. Verf's.
6. Lehrbuch der Chemie. Von Dr. v. Gorup-Besanez. 1. Lief. Geschenk des Hrn. Verf's.

7. Ueber den Einfluss des Cyanwasserstoffs und des Phenols auf gewisse Eigenschaften der Blutkörperchen und verschiedener Fermente. Von Ed. Schaer. Geschenk des Verf's.
8. Die Veränderung der Knochen bei langer Lagerung und die Bestimmung ihrer Lagerzeit durch die chemische Analyse. Von Dr. F. Wibel.
9. Recherches sur les chaleurs spécifiques, les densités et les dilatations de quelques dissolutions par C. Marignac.
10. Verhandlungen der k.k. geol. Reichs-Anstalt (Wien). Sitzung vom 3. Januar 1871, und
Jahrbuch der k.k. geol. Reichs-Anstalt (Wien). Jahrg. 1870.

Mittheilungen.

39. F. Wibel: Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des akademischen Gymnasiums zu Hamburg.

(Eingegangen am 12. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Unter den im Laufe des Jahres 1870 angestellten Untersuchungen hebe ich folgende von allgemeinerem Interesse hervor:

1. F. Wibel: Analyse des subfossilen Oberschenkels eines 5—7jährigen Kindes aus einem Heidengrabe bei Ohlsdorf.

Die Analyse ergab: Organische Substanz = 12,52 pCt., Calciumphosphat mit Spuren von Magnesiumphosphat und Fluorcalcium = 74,99 pCt., Calciumcarbonat = 5,48 pCt., Salze und Verunreinigungen = 7,01 pCt., Stickstoff = 1,82 pCt. Auf die Zusammensetzung des frischen Oberschenkels eines 5jährigen Kindes nach v. Bibra berechnen sich daraus die Quotienten 0,32 für organische Substanz, 0,79 für Stickstoff, 0,76 für Kreide.

Meine im vorigen Jahre publizirten Ansichten über „die Veränderungen der Knochen und die Bestimmung ihter Lagerungszeit durch die chemische Analyse" erhalten damit eine erwünschte Bestätigung; denn die dort für einen männlichen Oberschenkel aus einem Grabe bei Kembs erhaltenen Quotienten waren 0,32, 0,63 und 0,70, also sehr nahe den obigen. Beide Gräber gehören aber einer und derselben Periode (der sogenannten „Bronce-Zeit") an.

2. F. Wibel und E. Tüngel: Bildung des natürlichen Azurit (Kupferlasur).

Wiederholte Prüfungen grösserer Quantitäten (ca. 25 Grm.) des sibirischen Minerals auf einen Gehalt an Ammoniak gaben ein negatives Resultat. Dadurch wird die gelegentlich auftauchende Vermuthung,

seine intensive Färbung verdanke es einer Verbindung mit Ammoniak, wie mehrere andere Kupfersalze, und es habe sich dasselbe aus dem Malachit oder ähnlichen Carbonaten, bei Gegenwart Stickstoffhaltender Materien gebildet, widerlegt. Dagegen bildete sich beim Erhitzen von Marmorstückchen mit Kupfersulfat-Lösung in zugeschmolzenen Röhren auf 200° zuerst ein grünes Carbonat als Ueberzug und dann aus letzterem bei monatelangem Stehen an vielen Stellen ein intensiv blaues Carbonat, während gleichzeitig alles Wasser in der Röhre verschwand, und zahlreiche Gyps-Krystalle sich abschieden. Die geringen Mengen und die Schwierigkeit der Trennung beider Carbonate von einander hinderten bis jetzt den Nachweis der Uebereinstimmung des letztgenannten mit dem Azurit durch die quantitative Analyse. Allein die äusseren Charaktere stimmen so gut mit denen des natürlichen, dass es sehr wahrscheinlich wird, der Azurit des Mineralreiches habe sich aus Malachit durch Aufnahme von Kohlensäure und Abgabe von Wasser nach Analogie dieses Versuches gebildet.

3. F. Wibel: Gold von Vancouver Island.

Die einer 26½ Grm. wiegenden, schön krystallisirten Stufe entnommene Probe hatte ein specifisches Gewicht = 18,5 bei 22° und ergab deren Analyse: 91,86 pCt. Gold, 6,63 pCt. Silber, 1,00 pCt. Kupfer und 0,51 pCt. Eisen. Quecksilber, Blei und andere Metalle fanden sich nicht.

4. Th. Simon und F. Wibel: Fleischmilchsäure im Harn eines Trichinosen.

Der Harn eines im hiesigen Allgemeinen Krankenhause seiner Zeit befindlichen Trichinenkranken wurde mir von Dr. Th. Simon mit der Bitte übergeben, denselben auf Fleischmilchsäure zu untersuchen. Die nach bekannten Methoden ausgeführte Verarbeitung und mehrfach wiederholte Reinigung lieferte schliesslich eine verhältnissmässig beträchtliche Menge von fleischmilchsaurem Zink. Schon durch seinen äusseren Charakter und seine Löslichkeit in Alkohol konnte dasselbe identificirt werden. Mit frisch bereitetem kohlensauren Silber setzte es sich zu Zinkcarbonat und Silberlactat um, welches eingedunstet strahlige Krystallisation zeigte und bei etwas über 100° völlig reducirt wurde. Die Analyse, leider nur mit wenig Substanz ausführbar, führte zu folgenden Zahlen:

	berechnet:	gefunden:
Zn	23,29	23,12
$2(C_3H_5O_3)$	63,81	65,99
$2H_2O$	12,90	10,89.

Da das Zink-Salz der Gährungsmilchsäure 3 Mol. H_2O enthält, so ist unser Salz jedenfalls das der Fleischmilchsäure.

Eine zweite Quantität Harns desselben Kranken gab bei der Untersuchung keine Fleischmilchsäure; indessen hatte derselbe vorher mehrere Wochen gestanden und wird dadurch eine Zersetzung derselben ebenso veranlasst worden sein, wie bekannterweise in der spontanen Fäulniss des Harnes vorübergehend Milchsäure entsteht, die später wieder zerfällt.

Immerhin wird es von Interesse sein, unter den Excreten einer so rapide verlaufenden Krankheit einen Körper nachgewiesen zu haben, der wie die Milchsäure ein Oxydationsproduct der Fette und Eiweissstoffe ist und damit Zeugniss für den gesteigerten Umsetzungsprocess im Organismus ablegt.

Hamburg, Februar 1871.

---

40. A. Vogel: Ein Vorlesungsversuch zur Illustration der Wirkung verdünnter Schwefelsäure auf Amylon.

(Eingegangen am 12. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Fast alle Sorten von Schreibpapier sind heutzutage so bedeutend mit Stärkekleister versetzt, dass sie mit verdünnter Jodlösung überstrichen sich sogleich tiefdunkelblau färben. Beschreibt man ein solches Papier mit verdünnter Schwefelsäure und erwärmt es nach dem Trocknen schwach über einer Flamme, wobei jedoch eine Bräunung der mit Schwefelsäure benetzten Stellen zu vermeiden, so erfährt selbstverständlich das Amylon eine Verwandlung. Wenn man hierauf das so beschriebene Papier mit einer Jodlösung bestreicht oder in dieselbe eintaucht, so färbt sich das Papier blau, die mit Schwefelsäure geschriebenen Charaktere dagegen bleiben weiss und treten deutlich lesbar hervor. Da die Farbe des Jodamylons mit der Zeit erblasst, mitunter ganz verschwindet, so kann ein solches mit Schwefelsäure beschriebenes Blatt wiederholt in Vorlesungen benutzt werden, indem die von der Schwefelsäure unberührt gebliebenen Stellen bei erneutem Eintauchen in Jodlösung stets wieder eine dunkelblaue Färbung annehmen.

---

41. A. Claus: Zur Kenntniss der Reaktion zwischen Harnstoff und salpetriger Säure in wässriger Lösung.

(Eingegangen am 13. Febr., verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Für die Zersetzung des gewöhnlichen Harnstoffs beim Behandeln seiner wässrigen Lösung in der Wärme mit salpetriger Säure liegen gegenwärtig 2 verschiedene Angaben vor, deren Ausgleich mir einer genaueren Untersuchung werth schien: während sich nämlich in den

meisten Lehrbüchern die Reaktion nach der folgenden Gleichung (I) angegeben findet:

$$(I)\ CH_4N_2O + N_2O_3 = CO_2 + N_4 + 2(H_2O),$$

ist schon vor Jahren von Wöhler und Liebig die Umsetzungsgleichung

$$(II)\ 2(CH_4N_2O) + N_2O_3 = (NH_4)_2CO_3 + N_4 + CO_2$$

aufgestellt worden. Auf den ersten Blick möchte der ganze Unterschied beider Reaktionen in der Menge der zur Anwendung kommenden salpetrigen Säure zu liegen, und die Gleichung (II) die erste Phase der in Gleichung (I) ausgedrückten Reaktion darzustellen scheinen. Allein das Letztere trifft nicht unter allen Umständen zu, und die Gleichung (II) ist nur unter bestimmten Bedingungen richtig. — Setzt man zu einer Harnstofflösung in der Kälte salpetrige Säure, so dass 1 Molekül der letzteren auf 2 Moleküle Harnstoff kommt, und erwärmt: so geht die Reaktion genau nach Gleichung (II) vor sich — Kohlensäure und Stickstoff entwickeln sich im richtigen Verhältniss und in Lösung behält man nur kohlensaures Ammoniak, während aller Harnstoff verschwunden ist. Trägt man aber in die heisse Harnstofflösung allmälig salpetrige Säure ein, so ist, wenn das obige Verhältniss von 1 Molekül salpetriger Säure auf 2 Moleküle Harnstoff erreicht ist, allerdings genau die gleiche Menge Kohlensäure und Stickgas wie im ersten Versuche entwickelt worden, allein fast die Hälfte des Harnstoffs ist unverändert geblieben. Es ist im letzteren Falle offenbar die Zersetzung nach Gleichung (I) nur für die Hälfte des Harnstoffs eingetreten:

$$(III)\ 2(CH_4N_2O) + N_2O_3 = CH_4N_2O + N_4 + CO_2 + 2(H_2O),$$

und wie man sieht, wird hier aus 2 Molekülen Harnstoff genau dieselbe Menge der Gase, wie nach Gleichung (II), entbunden. Es genügt also, um den Verlauf der Reaktion sicher festzustellen, durchaus nicht, die entbundenen Gase zu bestimmen, sondern man muss die nach der Reaktion bleibende Lösung auf ihre Bestandtheile prüfen. Und in dieser Beziehung sei hier gleich erwähnt, dass, wenn ich, in der zweiten Weise verfahrend in die erwärmte Harnstofflösung die salpetrige Säure nach und nach eintrug, eigentlich keinmal ganz rein die Reaktion nach Gleichung (III) verlief, sondern immer neben unverändertem Harnstoff kohlensaures Ammoniak gefunden wurde. — Uebrigens finden diese scheinbar sich widersprechenden Thatsachen ihre höchst einfache Erklärung, wenn man dazu von der längst bekannten Beobachtung ausgeht (vergl. Wöhler und Liebig Ann. Ch. Pharm. XXVI, 261), dass sich Harnstoff (2 Mol.) und salpetrige Säure (1 Mol.) in der Kälte zu Cyansäure und salpetrigsaurem Ammoniak umsetzen. Bringt man

also in der Kälte diese Mengen zusammen, so erfolgt zunächst die erste Einwirkung nach der Gleichung:

$$2\,(CH_4\,N_2\,O) + N_2\,O_3 + H_2\,O = 2\,(NH_4\,.\,NO_2) + 2\,(CN\,HO),$$

und beim Erwärmen erfolgt nun als zweiter Theil der Reaktion der Zerfall des salpetrigsauren Ammoniaks in Stickstoff und Wasser einerseits und die Umsetzung der Cyansäure mit Wasser zu kohlensaurem Ammoniak und Kohlensäure andererseits, entsprechend den Gleichungen:

$$2\,(NH_4\,.\,NO_2) = N_4 + 4\,(H_2\,O) \text{ und}$$
$$2\,(CN\,HO) + 3\,(H_2\,O) = (NH_4)_2\,CO_3 + CO_2.$$

Bringt man dagegen in die heisse Harnstofflösung die salpetrige Säure nach und nach, so treten zunächst im Anfang für einen kleinen Theil des Harnstoffs diese Umsetzungen auf einmal ein; aber die nun weiter hinzukommende salpetrige Säure findet neben Harnstoff auch neugebildetes kohlensaures Ammoniak vor; sie setzt sich, ehe sie weiter auf den Harnstoff wirkt, wenigstens mit einem Theil desselben unter Kohlensäure-Entwickelung in Stickstoff und Wasser um — so wird abwechsend immer ein Theil der neu eingeführten salpetrigen Säure bald auf Harnstoff, bald auf kohlensaures Ammoniak wirken — und damit ist es vollständig erklärt, warum unter diesen Bedingungen bei Anwendung von 1 Molekül salpetriger Säure auf 2 Moleküle Harnstoff ein Theil des letzteren der Reaktion entzogen bleiben muss. —

Wendet man die salpetrige Säure im Ueberschuss, d. h. mehr als 1 Molekül auf 1 Molekül Harnstoff an, so ist es natürlich gleichgültig, in welcher der eben beschriebenen Weisen der Anfang der Reaktion verläuft, dann wird natürlich schliesslich aller Harnstoff zersetzt sein, und zwar entsprechend der Gleichung (I).

Allein um diese Gleichung genau zu verifiziren, namentlich die ganze Menge Stickstoff im freien Zustand zu erhalten, ist es nothwendig, dass die salpetrige Säure ganz frei von Salpetersäure ist, und dass überhaupt die Gegenwart jeder anderen, stärkeren Säure ausgeschlossen ist. Ist dieses nicht der Fall, ist z. B. Salpetersäure vorhanden, so wird diese natürlich auf das gebildete Ammoniumkarbonat einwirken, dasselbe unter Kohlensäure-Entwickelung in Nitrat verwandeln und damit dessen weitere Zersetzung durch salpetrige Säure verhindern. Die Kohlensäure-Bestimmung kann hierdurch natürlich nicht irritirt werden, aber für die Stickstoff-Entwickelung muss ein der Menge der freien Salpetersäure entsprechender Fehler erwachsen. Bei Anwendung einer Lösung von salpetrigsauren Salzen in Salpetersäure zur Zersetzung des Harnstoff's kann man also ebenfalls genau die Reaktion nach Gleichung (I) erzielen, wenn zu dieser Lösung gerade nur die Menge Salpetersäure, welche der Base des salpetrigsauren Salzes entspricht, gesetzt

wurde, und in dieser Beziehung ist die Angabe von Ludwig und Kromeyer (Jahresber. 1859, Seite 613) über die Millon-Neubauer'sche Reaktion, wonach dieselbe immer nur $\frac{2}{3}$ des Stickstoffgehaltes aus Harnstoff und salpetriger Säure als freies Stickgas entwickeln und $\frac{1}{3}$ als Ammoniak liefern soll, zu berichtigen, wenigstens zu modifiziren. Diese Angabe ist nur dann richtig, wenn ein grosser Ueberschuss von Salpetersäure in der Millon'schen Lösung vorhanden, ja ganz genau trifft sie sogar nur dann zu, wenn wenigstens 2 Aequivalent Salpetersäure auf 1 Aequivalent des salpetrigsauren Salzes angewendet sind, und bei jedem geringeren Ueberschuss der ersteren Säure wird stets mehr als $\frac{2}{3}$ des Stickstoffs im freien Zustand erhalten.

Der Vorgang, wie er der obigen Gleichung (II) entspricht, lässt sich demnach nur in 2 Fällen genau realisiren: Einmal nämlich, wenn man die ganze dazu nöthige Menge von salpetriger Säure dem Harnstoff in der Kälte zusetzt und dann erst erhitzt: Und zweitens, wenn man mit der salpetrigen Säure zugleich die ihr äquivalente Menge einer stärkeren Säure einträgt. Im letzteren Fall ist die Art der Ausführung der Reaktion, ob von vornherein oder erst später erhitzt wird, gleichgültig, und ebenso der Zusatz eines Ueberschusses von salpetriger Säure ohne Bedeutung. —

Freiburg, 10. Februar 1871.

---

42. A. Claus: Zersetzung der sogenannten Sulfoharnstoffe durch salpetrige Säure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 13. Febr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Zu der in der vorhergehenden Notiz mitgetheilten Studie über die Reaction zwischen Harnstoff und salpetriger Säure in wässriger Lösung hatte mich direct eine Reihe von Versuchen veranlasst, welche ich über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf verschiedene substituirte Harnstoffe begonnen hatte, und die theilweise zu sehr überraschenden Resultaten führten. — Ursprünglich war ich von der Idee ausgegangen, dass, wenn die Schwefel-haltigen Verbindungen, welche man als Sulfoharnstoffe zu bezeichnen pflegt, dem gewöhnlichen Harnstoff wirklich analog wären, und also dem entsprechend durch salpetrige Säure zersetzt würden, bei dieser Reaction der Schwefel wohl an den Kohlenstoff gebunden bleiben und so entweder Kohlenoxysulfid, oder vielleicht auch Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure entstehen müssten, gemäss der Gleichung:

$$CH_4N_2S + N_2O_3 = N_4 + 2(H_2O) + CSO$$

Ich führte die ersten Versuche mit Diphenylsulfoharnstoff aus, von welchem mir von einer anderen Untersuchung her noch grössere Mengen zu Gebote standen, und da dieser Körper in kaltem Wasser fast unlöslich ist, so benutzte ich seine alkoholische Lösung und leitete in diese zunächst salpetrigsaures Gas, aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt, ein; später jedoch habe ich dies Verfahren, bei dem das Unterbrechen des Einleitens natürlich mit Unbehnehmlichkeiten verbunden ist, dahin abgeändert, dass ich gut gekühlten, absoluten Alkohol möglichst mit salpetriger Säure sättigte. — Diese Lösung von Salpeteräther in Alkohol, die man in verschlossenen Gefässen im Kalten wochenlang unverändert erhalten kann, und die, wie ich mich überzeugte, genau die nämliche Wirkung wie frisch eingeleitete salpetrige Säure (natürlich in alkoholischen Lösungen) ausübt, habe ich dann für alle Versuche, von denen ich vor der Hand nur einen Theil hier kurz mittheile, angewandt. Sie bietet den grossen Vortheil, dass man mit ihr fast quantitativ genau und sicher arbeiten kann, ohne im Geringsten durch Dämpfe der salpetrigen Säure belästigt zu werden.

1) Diphenylsulfoharnstoff mit dieser Lösung in der Kälte übergossen erleidet augenblicklich Zersetzung: es beginnt sofort eine energische Gasentwickelung, von den einzelnen Krystallen ausgehend, die sich lebhaft in der Flüssigkeit herumbewegen: sie färben sich dabei gelb, und wenn nach einiger Zeit auf Zusatz neuer Mengen des Reagenzes keine Gasentwickelung mehr erfolgt, ist die Reaction in der Kälte beendigt — das entwickelte Gas besteht der Hauptsache nach aus Stickoxyd; Kohlensäure und Kohlenoxysulfid enthält es bestimmt nicht; ob freier Stickstoff oder andere Verbindungen des Stickstoffs in ihm enthalten sind, kann ich noch nicht mit voller Bestimmtheit beurtheilen. — Einige Zeit nach Beendigung des Versuches ist die vorher etwas trübe, meist braungelb gefärbte Flüssigkeit vollkommen klar geworden, und an den Wandungen des Gefässes hängen nun gelbe, klumpige Massen, die aus reinem Schwefel bestehen: Und zwar ist genau die Hälfte von dem Schwefelgehalt des in die Reaction eingeführten Harnstoffs in dieser Form ausgeschieden. In der vom Schwefel abgegossenen alkoholischen Lösung ist Phenylsenföl und Triphenylguanidin enthalten, und zwar nahezu in den berechneten Mengen. Ich habe freilich bis jetzt die Reaction noch kein Mal so erhalten können, dass nicht gelbfärbende Substanzen (ohne Zweifel nitrirte Phenole) zugleich dabei entstanden wären, allein bei vorsichtiger Leitung des Processes, namentlich bei Vermeidung jeder Temperaturerhöhung und eines grösseren Ueberschusses von Salpeteräther sind diese Verunreinigungen verhältnissmässig sehr gering und rühren unbedingt von einer nebensächlichen, secundären Zersetzung her: das

Gleiche gilt jedenfalls auch für andere gasförmige Producte, die vielleicht in geringen Mengen stets neben dem Stickoxydgas auftreten, die aber dann so unbedeutend sind, dass ich sie bisher mit Sicherheit noch nicht nachweisen konnte. Im Ganzen, glaube ich, kann es nach meinen Versuchen keinem Zweifel unterworfen sein, dass die Reaction nach der Gleichung verläuft:

$$2(C_{13}H_{12}N.S)+N_2O_3=C_{19}H_{17}N_3+C_6H_5.CNS+S+H_2O+2(NO).$$

Die Einwirkung der salpetrigen Säure in alkoholischer Lösung ist also hier vollkommen analog der Wirkung von Jod, Chlorschwefel etc.!

Bei Anwendung grösserer Mengen von Salpeteräther in der Wärme geht die Reaction weiter, es entstehen dann schmierige, braungelbe Producte, wie es scheint Nitrophenole, die jedoch nur aus dem Triphenylguanidin herzurühren scheinen, denn Phenylsenföl erhält man auch nach lange fortgesetzter Einwirkung der salpetrigen Säure immer noch unverändert. Ich bin eben mit der weiteren Untersuchung dieser letzteren Zersetzungen beschäftigt. —

2) Sulfoharnstoff (nach Reynold's Vorschrift aus Schwefelcyanammonium dargestellt) wird beim Uebergiessen mit dem Salpeteräther-Reagenz ebenfalls augenblicklich zersetzt: allein es wird dabei kein Schwefel in freiem Zustand abgeschieden. Unter lebhafter Entwickelung eines Gases, das neben vielem Stickoxyd aber noch einen anderen Körper zu enthalten scheint, zerfallen die Krystalle des Sulfoharnstoffs zu einer fadig-gallertartigen Masse, die wie geronnenes Eiweiss aussieht, aber bald sich in ein farbloses Pulver verwandelt, während die alkoholische Flüssigkeit eine gelbrothe Färbung angenommen hat: Nun hört mit der Entstehung des weissen Pulvers die Ausgabe von Stickoxydgas allmälig auf, dagegen entwickelt sich jetzt auf weiteren Zusatz von Salpeteräther lebhaft Stickstoffgas und es bildet sich, während der weisse Niederschlag verschwindet, nun eine gelbe pulverförmige Ausscheidung, die wie Pseudoschwefelcyan aussieht, aber ein Gemenge verschiedener Körper zu sein scheint. — Trotz mehrfacher Wiederholung der Versuche ist es mir noch nicht geglückt, die einzelnen Phasen dieser interessanten Reaction so getrennt von einander abzuschliessen, dass ich die einzelnen Producte im sicher reinen Zustand zur genaueren Untersuchung hätte erhalten können. —

3) Schwefelcyanammonium. Von besonderem Interesse musste es erscheinen, die Zersetzung, welche diese isomere Verbindung durch Salpeteräther erleidet, mit der Reaction des Sulfoharnstoffs zu vergleichen. Der Hauptsache nach verläuft dieselbe jedoch der letzteren ganz analog: die erste Einwirkung des Salpeteräthers, und dem entsprechend die Stickoxydentwickelung erfolgt etwas langsamer, allein das kann vielleicht nur von der Form der weniger fein-

gebildeten Krystalle abhängig sein, und ebenso ist die Ausscheidung des weissen pulverförmigen Niederschlags nicht so deutlich wahrzunehmen, vielmehr scheint für einen Augenblick eine vollständige Lösung einzutreten; aber dann folgt, ganz wie bei der Reaction des Sulfoharnstoffs, lebhafte Stickgasentwickelung, und zum Schluss erhält man, genau wie oben beschrieben, eine gelbbraune alkoholische Lösung, in welcher ein gelber Niederschlag ausgeschieden ist. —

Ich habe auch die hier sich bildenden Producte noch nicht analytisch untersuchen können, und ohne hier deren Identität mit denen aus Sulfoharnstoff irgend wie behaupten zu wollen, möchte ich nur das Eine hervorheben, dass an und für sich eigentlich nicht einmal etwas Ueberraschendes darin gefunden werden kann, wenn sie sich wirklich als identisch herausstellen: denn eben so gut, wie ja bekanntlich aus dem gewöhnlichen Harnstoff durch salpetrige Säure zunächst Cyansäure gebildet wird, kann ja auch der Sulfoharnstoff beim Zusammenkommen mit Salpeteräther zuerst wieder in eine Schwefelcyanverbindung übergeführt werden, und dann muss man ja unbedingt dieselben Endproducte der weiteren Reaction erwarten.

Da ich übrigens hier die Zersetzung des gewöhnlichen Harnstoffs durch salpetrige Säure erwähnt habe, so muss ich gleich hinzufügen, dass auf diesen Harnstoff das Salpeteräther-Präparat merkwürdiger Weise ohne Einwirkung ist! — Uebergiesst man Harnstoff mit einem grossen Ueberschuss dieses Reagenzes, so löst er sich ohne jede Veränderung in demselben auf: Nach wochenlangem Stehen einer solchen Lösung im verschlossenen Gefäss ist keine Spur einer Gasentwickelung erfolgt, und mag man nun durch freiwilliges Verdunsten oder durch Verdampfen auf dem Wasserbade die alkoholische Salpeteräther-Lösung verjagen, es schiesst stets wieder der unveränderte Harnstoff an!

Nach dieser letzteren Beobachtung schien es natürlich geboten, noch weitere substituirte Sauerstoff-Harnstoffe in diese Betrachtungen zu ziehen, ihre Zersetzungen durch salpetrige Säure in wässriger und in alkoholischer Lösung zu vergleichen und auch auf die geschwefelten Harnstoffe wässrige salpetrige Säure wirken zu lassen. — In der letzteren Hinsicht haben mich Versuche mit dem Sulfoharnstoff und dem Diphenylsulfoharnstoff bereits zu interessanten Resultaten geführt, allein da ich mir am meisten Erfolg für den Vergleich der Reactionen derjenigen Harnstoffe verspreche, welche Kohlenstoffgruppen einerseits aus der Reihe der aromatischen, andererseits aus der Gruppe der fetten Körper enthalten, so spare ich die ausführlicheren Mittheilungen hierüber auf, bis ich eine vollständige Uebersicht über die ganze Versuchsreihe zu geben im Stande bin.

Freiburg, 10. Februar 1871.

43. A. Emmerling und C. Engler: Ueber einige Abkömmlinge des Acetophenons.

(Eingegangen am 13. Febr., verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die Mittheilung Gräbe's „über eine neue Klasse von Alkoholen", (diese Berichte IV. S. 34) veranlasst uns zur Veröffentlichung der Resultate einiger Versuche, die wir mit dem Acetophenon angestellt haben, obgleich dieselben noch nicht abgeschlossen sind. Wir machen diese Mittheilung namentlich deshalb schon jetzt, weil unsere Versuche theilweise dieselbe Richtung verfolgen wie diejenigen, welche Gräbe angestellt hat: Die Untersuchung der Abkömmlinge des Acetophenons (Acetylbenzols), welche wir mit der Synthese des Indigblau's begonnen haben.

Sekundärer Aetylbenzol-Alkohol $C_6H_5C\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}CH_3$.

Diese Verbindung erhält man bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf das Acetophenon ganz nach derselben Methode, nach welcher Linnemann den Benzophenonalkohol dargestellt hat, also durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Lösung des Acetophenons in verdünntem Weingeist. Der sekundäre Aethylbenzolalkohol krystallisirt aus einer verdünnten weingeistigen Lösung in Form wohlausgebildeter, bis 1 Zoll langer spiessiger Krystalle, die sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser dagegen nicht auflösen. Der Schmelzpunkt des neuen Alkohols liegt bei 120°. Wird er über 200° erhitzt, so destillirt er zum grössten Theil unzersetzt über, ein kleiner Theil dagegen wird unter Abscheidung von Wasser zersetzt. Zu gleicher Zeit destillirt eine ölige Flüssigkeit (Styrol?) über, welche den mitüberdestillirenden Alkohol in Lösung erhält. Die Analyse des Alkohols ergab zutreffende Resultate.

Das entsprechende Chloräthylbenzol $C_6H_5.CHCl.CH_3$ erhält man durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den eben beschriebenen Alkohol. Es ist eine ölige farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, löslich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Auch wird sie von letzterem bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt. Alkoholische Kalilauge wirkt darauf ein.

Synthese des Styrols. Erhitzt man den sekundären Aethylbenzolalkohol mit Chlorzink einige Zeit am aufwärtsstehenden Kühler, so giebt er Wasser ab und beim darauffolgenden Abdestilliren geht eine Flüssigkeit über, welche sehr viel Benzol enthält, aus der sich jedoch nach oftmaligem Fraktioniren eine geringe Menge einer zwischen 144 und 150° siedenden Flüssigkeit isoliren lässt, deren Eigenschaften mit denen des Styrols aus dem Storax übereinstimmen. Da auch die Analyse übereinstimmende Resultate ergab, halten wir diesen Körper,

obgleich dessen Dampfdichtebestimmung wegen mangelnden Materials noch nicht ausgeführt wurde, für Styrol.

Nach dieser Synthese ist die Constitution des Styrols durch die Formel

$$C_6H_5 . CH{=}CH_2$$

auszudrücken. Es kann demnach auch als phenylirtes Aethylen angesehen werden, und wahrscheinlich wird man aus gebromtem Aethylen und Brombenzol mit Natrium ebenfalls Styrol erhalten.

Für die oben aufgestellte Constitution des Styrols spricht übrigens auch die Synthese dieses Körpers von Berthelot. Dieser erhielt Styrol neben Benzol beim Hindurchleiten von ölbildendem Gas durch eine rothglühende Porzellanröhre, wobei das Styrol unter Ausscheidung von Wasserstoff durch Einwirkung von Aethylen auf Benzol entstanden sein muss.

Da man nach der oben beschriebenen Synthese des Styrols eine nur sehr geringe Ausbeute erhält, versuchten wir seine Darstellung durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das sekundäre Chloräthylbenzol. Auch hierbei scheint Styrol zu entstehen, und, soviel man nach einem vorläufigen Versuch beurtheilen kann, in verhältnissmässig grösserer Menge als nach der ersten Methode.

Gebromte Acetophenone.

Schon wenn man bei gewöhnlicher Temperatur gleiche Moleküle Brom und Acetophenon aufeinander einwirken lässt, entstehen zwei verschiedene Bromsubstitutionsprodukte, von welchen das eine in verdünntem Alkohol leicht, das andere schwer löslich ist.

Das Acetobromphenon $C_6H_4Br.CO.CH_3$ lässt sich aus dem Produkt der Einwirkung von Brom auf Acetophenon mit verdünntem Alkohol ausziehen und krystallisirt aus dieser Lösung beim langsamen Verdunsten in Form blättriger, farbloser Krystalle. Es hat einen stechenden Geruch und wirkt auf die Augen heftig reizend. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, wird von Wasser, in dem es sich nicht löst, auch in der Siedehitze nicht merklich angegriffen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 50°. Durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure geht es in Brombenzoësäure über, ein Beweis, dass das Brom im Benzolkern sitzt. Die Analyse desselben gab gut stimmende Resultate.

Das Bromacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Br$, welches in seiner Constitution dem Chloracetylbenzol Gräbe's entspricht, entsteht neben dem Acetobromphenon bei der Einwirkung von Brom auf Acetophenon bei gewöhnlicher Temperatur und bleibt bei der Behandlung des Produktes mit verdünntem Alkohol zunächst als syrupartige Masse, die erst nach längerem Stehen fest wird, ungelöst zurück. Bei der Oxydation dieser Verbindung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure

tritt viel freies Brom auf und es entsteht Benzoësäure, in geringer Menge jedoch immer auch Brombenzoësäure, ein Beweis, dass die Verbindung noch nicht rein war.

Ein Versuch, den Körper durch Einwirkung von Bromdämpfen auf siedendes Acetophenon rein zu erhalten, ergab kein glattes Resultat. Die Einwirkung war dabei sehr heftig und zu weit gehend, wofür schon das Auftreten beträchtlicher Mengen von Wasser spricht.

Es ist uns vielleicht möglich, von der zuletzt beschriebenen Bromverbindung zu dem Indig-Keton:

$$\begin{array}{c} C_6\,H_5\,CO\,CH \\ \vdots \\ C_6\,H_5\,CO\,CH \end{array}$$

der Muttersubstanz des Indigblau's zu gelangen.

Zum Schluss noch die vorläufigen Bemerkungen, dass wir hoffen, die besprochenen Methoden der Darstellung des Styrols werden uns vielleicht Mittel an die Hand geben, manche Styrolderivate darzustellen, welche man aus dem Styrol bis jetzt direkt nicht erhalten konnte. So wird es vielleicht gelingen, vom Acetophenon ausgehend, das Amidostyrol zu erhalten, was auf direktem Wege noch nicht möglich gewesen. Auch sind wir im Begriff zu versuchen, einen unserem oben beschriebenen Alkohol entsprechenden Körper aus dem Methylketon der Phtalsäure zu erhalten und von diesem sodann zu einem dem Styrol entsprechenden Kohlenwasserstoff überzugehen, der vielleicht einen Uebergang zum Naphtalin ermöglicht.

---

44. Friedr. Mohr: Ueber die Beziehung der chemischen Beschaffenheit zu der lichtbrechenden Kraft der Gase.

(Verl. in der Sitzung vom 13. Febr. von Hrn. C. Knop.)

Durch die Versuche von Biot*) und Arago, und von Dulong**) hat sich herausgestellt, dass die lichtbrechende Kraft eines und desselben Gases genau seiner Dichte proportional ist. Dagegen sind die Brechungsquotienten verschiedener Gase so mannigfaltig verschieden, dass ein Zusammenhang zwischen denselben nicht erkannt werden konnte. Müller stellt in seiner Physik (6. Aufl. 1, 564) die Resultate so zusammen:

1) Zwischen der Dichtigkeit und der brechenden Kraft eines Gases und den entsprechenden Grössen eines andern findet keine Beziehung statt.

*) Gilbert's Ann. 25, 370; 26, 36.
**) Ann. de Chim. et de Phys. 31, 154; Pogg. 6, 393.

2) Die brechende Kraft einer Mischung ist die Summe der brechenden Kräfte der gemischten Elemente.

No. 2 ist unbestritten richtig und entspricht in der Dioptrik dem Gay-Lussac'schen Gesetze von der Vermengung verschiedener Gase; dagegen ergiebt sich eine Beziehung der beiden Grössen bei verschiedenen Gasen aus der mechanischen Theorie der chemischen Affinität.

Die brechenden Kräfte der Gase wurden von Dulong durch ein sehr sinnreiches Verfahren mit grosser Genauigkeit festgestellt. Da die directen Ablenkungen des Strahles bei allen Gasen nur 3 bis 4 Bogenminuten betragen, so war ihre unmittelbare Messung unsicher, weil Brüche von Minuten an einem gewöhnlichen Theilkreise damals nicht wohl abgelesen werden konnten. Da sich aber die brechenden Kräfte proportional den Dichtigkeiten verhalten, so stellte er alle Gase in diejenige Dichtigkeit, dass sie eine gleiche brechende Kraft besassen. Dies konnte durch Ausfliessenlassen von Quecksilber leicht erreicht werden, und statt des Limbus beobachtete er nun die mit dem Gase verbundene Barometerhöhe und berechnete dann die brechende Kraft für die mittlere Barometerhöhe von 760^{mm}. Das Fernrohr blieb hierbei unberührt, und die Gase wurden nur soweit verdichtet oder verdünnt, bis im Fernrohr die *Mire* wieder erschien, welche bei Füllung des Prismas mit atmosphärischer Luft eingestellt war. Dadurch waren die brechenden Kräfte mit der Luft als Einheit verglichen.

Um nun die übrigen Beziehungen der brechenden Kräfte zu der Natur der Gase zu finden, müssen zuerst die gefundenen Zahlen von dem Einfluss der Dichtigkeit befreit werden, und dies geschieht dadurch, dass man alle Gase auf eine und dieselbe Dichtigkeit bezieht, und wenn man das leichteste Gas, den Wasserstoff, als Einheit annimmt, so erhält man die brechenden Kräfte der Gase bei der Dichtigkeit des Wasserstoffs. Dulong fand die brechende Kraft des Wasserstoffs = 0,470 und die des Sauerstoffs = 0,924, gegen Luft = 1.

Zwischen diesen Zahlen kann man allerdings keine Beziehung entdecken; bedenkt man jedoch, dass Sauerstoff 16mal so schwer ist als Wasserstoff, so würde der Sauerstoff bei der Dichtigkeit des Wasserstoffs eine brechende Kraft von $\frac{0,924}{16} = 0,0577$ zeigen, und daraus erkennt man deutlich, dass die brechende Kraft des Wasserstoffs 8,1mal so gross ist als die des Sauerstoffs, und dies kann nur in seiner chemischen Natur begründet sein, da die Dichtigkeiten gleich gemacht sind.

Es folgt nun hier die Dulong'sche Tafel mit Hinzufügung der vierten Columne D, welche die chemische brechende Kraft des Gases angiebt.

A. Namen der Gase.	B. Brechende Kraft Luft = 1.	C. Spec. Gewicht Wasserstoff = 1.	D. $\frac{B}{C}$ = Chem. brech. Kraft.
Atmosphärische Luft . .	1	14,47	0,0691
Sauerstoff	0,924	16	0,0577
Wasserstoff	0,470	1	0,4700
Stickstoff	1,020	14	0,0729
Chlor	2,623	35,5	0,0739
Stickoxydul	1,710	22	0,0777
Stickoxyd	1,030	15	0,0686
Chlorwasserstoff . . .	1,527	18,25	0,0837
Kohlenoxyd	1,157	14	0,0826
Kohlensäure	1,526	22	0,0693
Cyan	2,832	26	0,1090
Oelbildendes Gas . . .	2,302	14	0,1650
Sumpfgas	1,504	8	0,1880
Cyanwasserstoff . . .	1,531	13,5	0,1140
Ammoniak	1,309	8,5	0,1540
Schwefelwasserstoff . .	2,187	17	0,1290
Schwefliges Gas . . .	2,160	32	0,0707
Schwefelkohlenstoff . .	5,110	38	0,1346
Aether	5,197	37	0,1400

Die zwei ersten Columnen sind unmittelbar aus Dulong's Arbeit (Pogg. 6, 408) entnommen. Die Columne C enthält die bekannten Dichtigkeiten der Gase, Wasserstoff als Einheit genommen. So wie die Tabelle liegt, kann man noch nichts aus ihr entnehmen. Wir ordnen die Gase nach ihrer brechenden Kraft und vergleichen sie in Procenten mit der des Wasserstoffs, welche sich als die grösste herausgestellt hat.

Namen der Gase.	Chem. brechende Kraft aus C.	Brechende Kraft des Wasserstoffs = 100.
Wasserstoff	0,4700	100
Sumpfgas	0,1880	39,9
Oelbildendes Gas . . .	0,1650	35,1
Ammoniak	0,1540	32,8
Aether	0,1400	29,8
Schwefelkohlenstoff . .	0,1340	28,5
Schwefelwasserstoff . .	0,1290	27,5
Cyanwasserstoff . . .	0,1140	24,3
Cyan	0,1090	23,2

Namen der Gase.	Chem. brechende Kraft aus C.	Brechende Kraft des Wasserstoffs = 100.
Chlorwasserstoff . . .	0,0837	17,8
Kohlenoxyd	0,0826	17,6
Stickoxydul	0,0777	16,5
Chlor	0,0739	15,7
Schweflige Säure . . .	0,0707	15,04
Kohlensäure	0,0693	14,8
Atmosphärische Luft . .	0 0691	14,7
Stickoxyd	0,0686	14,6
Sauerstoff	0,0577	12,8

Das sieht schon besser aus, meint der Schüler des Faust, man sieht doch wo und wie.

Die Reihe fängt mit Wasserstoff an und hört mit Sauerstoff auf; Wasserstoff hat die grösste, Sauerstoff die kleinste brechende Kraft. Nach dem Wasserstoff folgen eine Reihe Wasserstoffverbindungen; in der Mitte finden wir die weniger differenten Stoffe, Chlor, Stickstoff; sie endigt mit Sauerstoffverbindungen und zuletzt steht der Sauerstoff selbst. Es ist also klar, dass die brechende Kraft unmittelbar mit der chemischen Natur der Stoffe zusammenhängt, und wie wir sehen, dass die Verbrennlichkeit die brechende Kraft erhöht und der Sauerstoffgehalt sie herabdrückt. Wir finden in der Reihe drei Gase von demselben spec. Gewicht, nämlich Stickstoff, Kohlenoxyd und ölbildendes Gas, welche genau 14mal so schwer sind als Wasserstoff; ihre brechenden Kräfte sind aber in derselben Reihenfolge 15,5, 17,6 und 35,1. Kohlenoxyd ist noch brennbar, ölbildendes Gas in hohem Grade. In der That hatte auch schon Newton einen Aperçu, dass die Verbrennlichkeit die brechende Kraft erhöhe, und er erklärte den Diamant für verbrennlich, wobei ihm der Vergleich mit Schwefel, Bernstein und ähnlichen Stoffen zur Stütze diente. Bei festen und flüssigen Körpern war dies Verhältniss eher zu erkennen, da ihr spec. Gewicht nur innerhalb enger Grenzen von 1 bis 3 schwankt. Bei den Gasen hat selbst Dulong nicht den geringsten Verdacht auf die chemische Beschaffenheit gelenkt, weil durch ihre sehr abweichenden spec. Gewichte von 1 bis 38 die Beziehung ganz verdeckt war, und jetzt, wo diese Beziehung offen liegt, haben wir nach einer Erklärung zu suchen.

Bei einem und demselben Gase ist die brechende Kraft proportional der Dichtigkeit. Wir schliessen daraus, dass das Hinderniss des Strahls in seiner geraden Bahn fortzugehen, von der Anzahl der in einem kleinsten Theilchen enthaltenen wägbaren Theilchen unmittelbar

abhängig ist. Dies liegt in der Proportionalität des Verhältnisses. Bei allen Körpern sind wir durch das Gesetz der Erhaltung der Kraft genöthigt, noch andere moleculare Bewegungen anzunehmen, die nicht Wärme sind, die aber bei dem Act der chemischen Verbindung als Wärme austreten, weil Wärme als eine Bewegung nicht aus Nichts entstehen kann, sondern nur eine bestimmte Form der Molecularbewegung ist, die von einer andern äquivalenten abstammen muss. Diese molecularen Bewegungen, die ich chemische nannte, und die mit der Affinität zusammenfallen, sind es, die im gleichen Sinne wie die Dichtigkeit, die Bahn des Strahls beeinflussen. Wir sehen also aus der Untersuchung selbst, dass die verbrennlichen Körper mehr Molecularschwingungen machen, als die Verbrenner, und gerade in dem Unterschiede liegt die Möglichkeit, dass bei der chemischen Verbindung ein grosser Theil dieser chemischen Bewegungen als gemeine Wärme austritt, wenn in dem neu entstandenen Körper beide Elemente gleich viel, und im Ganzen weniger Schwingungen als vorher machen. Daraus folgt, dass diejenigen Körper die grösste Hitze erzeugen können, die im reinen Zustande die grösste Differenz ihrer ursprünglichen Bewegung haben, und das sind nach unserer Tafel Sauerstoff und Wasserstoff, womit auch die Erfahrung übereinstimmt. Auf den Wasserstoff folgt Sumpfgas nach einem grossen Zwischenraum; es muss also Sumpfgas weniger Wärme als Wasserstoff entwickeln, weil in ihm der Wasserstoff nur das halbe Volum, wie im freien Zustand einnimmt, was auf einen Verlust von Molecularbewegung deutet. Hinter dem Sumpfgas kommt ölbildendes Gas, was noch weniger Wärme entwickelt, weil es weniger Wasserstoff enthält.

Cyanwasserstoff steht über Cyan, weil letzteres keinen Wasserstoff enthält, und Salzsäure steht aus demselben Grunde über Chlor, Kohlenoxyd weit über Kohlensäure, weil letztere mehr Sauerstoff enthält. Es ist ersichtlich, dass die Elemente, wenn sie unter Wärmeentwickelung in eine Verbindung eintreten, an Molecularbewegung verlieren, aber zugleich in der Verbindung noch eine nahe Beziehung zu den Eigenschaften im freien Zustande haben. Die atmosphärische Luft mit $\frac{1}{5}$ Sauerstoff steht noch etwas unter Kohlensäure, worin 73 pCt. Sauerstoff enthalten sind; im ersten Falle ist der Sauerstoff frei mit seiner ganzen Molecularbewegung, im letzten Fall gebunden, d. h. eines Theiles seiner natürlichen Eigenschaften beraubt, die als Verbrennungswärme ausgetreten sind, und also nicht mehr auf den Strahl wirken können. Es lassen sich noch eine grosse Menge von Schlüssen aus derselben Tafel ziehen, wenn man die chemischen Qualitäten mit der absoluten brechenden Kraft zusammenhält. Aehnlich ist es mit flüssigen und festen Körpern. Aus den blossen Brechungsquotienten, wie sie in den Lehrbüchern der Physik und speciell in Beer's höherer Optik enthalten sind, kann man gar nichts entneh-

men, denn da finden wir beispielsweise, dass der Brechungsquotient für Wasser 1,336 und für Aether 1,358 ist. Daraus kann man die Verbrennlichkeit des Aethers nicht entnehmen. Es ist aber höchst wahrscheinlich, ich möchte sagen absolut sicher, dass, wenn wir diese Körper in verschiedene Dichtigkeit bringen könnten, die brechende Kraft, wie bei den Gasen, proportional der Dichtigkeit sich ändern würde. Beziehen wir die andern Körper auf die Dichtigkeit des Wassers, so haben wir sie einfach durch ihr specifisches Gewicht zu dividiren, dann erhalten wir die brechende Kraft bei der Dichtigkeit des Wassers. Für Aether ist also die brechende Kraft $\frac{1,358}{0,736} = 1,84$ und daran können wir die Brennbarkeit sehr gut erkennen. Der Brechungsquotient für Diamant ist 2,270 gegen Wasser als 1,336, also scheinbar sehr gross. Dividiren wir ihn durch jenes specifische Gewicht, so erhalten wir $\frac{2,270}{3,5} = 0,649$, also weit unter dem Wasser, offenbar weil kein Wasserstoff darin ist.

Berechnet man noch andere flüssige und feste Körper auf ihre absolute, von der Dichtigkeit befreite, brechende Kraft, so ergiebt sich folgende Tafel:

Namen.	Chemische brechende Kraft.
Aether	1,84
Anisöl	1,836
Terpenthinöl	1,77
Benzol	1,77
Alkohol	1,71
Alkohol von 0,815	0,676
Aceton	1,67
Cassiaöl	1,58
Nelkenöl	1,484
Wasser	1,336
Schwefelkohlenstoff	1,320
Alaun	0,831
Schwefelsäurehydrat	0,786
Diamant	0,648
Crownglas	0,605
Bergkrystall	0,590.

Es stellen diese Zahlen als $\frac{\textit{Sinus incidentiae}}{\textit{Sinus refractionis}}$ die brechende Kraft der Körper auf die Dichtigkeit des Wassers bezogen vor. Auch hier giebt sich die erhöhende Wirkung des Wasserstoffs zu erkennen, da die Reihe mit sehr wasserstoffhaltigen Verbindungen anhebt. Dass

die Verbrennlichkeit nicht allein diese Wirkung hat, ersieht man daraus, dass der Schwefelkohlenstoff noch unter dem Wasser steht, und dass der Diamant die drittletzte Stelle einnimmt. Das hohe specifische Gewicht des Diamantes täuschte Newton. Obschon verbrennlich, steht er doch hier zwischen Schwefelsäurehydrat und Crownglas. Die deprimirende Wirkung des Sauerstoffs erhellt ebenfalls aus der Tafel. Die schweren sauerstoffhaltigen Oele der Cassia und Nelken stehen unter den leichteren Oelen; das Wasser, ungeachtet es 11 pCt. Wasserstoff enthält, steht tief unter Aether und Terpenthinöl, die ebenfalls 11 pCt. Wasserstoff aber weniger Sauerstoff enthalten. Es erhellt aus allem ganz klar, dass die brechende Wirkung der durchsichtigen Körper auf den Lichtstrahl, neben der Durchsichtigkeit, von der molecularen Bewegung der Elemente abhängt, und dass für den angenommenen optischen Aether gar keine Rolle mehr übrig bleibt, weil wir diese Molecularbewegungen als ein nothwendiges Aequivalent der bei Verbrennung auftretenden Wärme nicht voraussetzen, sondern nach dem Gesetz von der Erhaltung der Kraft absolut haben müssen. Die chemische Bewegung der Elemente ist eine lebendige Kraft, welche die Eigenschaften des Körpers, seine Härte, Flüchtigkeit, Farbe, Schmelzbarkeit etc. bedingt, an dem Atom haftet, nicht übertragen werden kann, erst in unmittelbarer Berührung zur Wirkung kommt, und bei der Verbindung unter Verlust der Eigenschaften der Elemente als gemeine Wärme austritt. In den 9 Grammen Knallgas sind schon vorher die 34464 Wärmeeinheiten, die bei der Verbrennung austreten, in Form einer andern Bewegung enthalten gewesen. Es wird dieser schwierigste Begriff der mechanischen Theorie der Affinität, auf dem die Erklärung aller chemischen Erscheinungen beruht, allmälig Eingang finden, wenn die Chemiker aufhören werden sich mit der Erklärung zu begnügen, dass bei jeder chemischen Verbindung Wärme entsteht. Die chemische Molecularbewegung muss rascher und kleiner sein als die des Lichtes, weil die chemisch wirkenden Strahlen jenseits des Violetts liegen, nach welcher Seite des Spectrums hin die Zahl der Schwingungen zunimmt und ihre Breite (Excursionsweite) abnimmt. Die Zahl derselben muss ganz enorm gross sein, weil aus 9 Grammen Knallgas so viel lebendige Kraft austritt, um 34½ Kilogramm Wasser um 1° C. zu erwärmen; oder um die gebildeten 9 Gramm Wasser auf $\frac{34462}{9} = 3829°$ C. zu erhitzen, während das Knallgas selbst 0° zeigte.

45. Friedr. Mohr: Optischer Beweis über die Natur des Hydratwassers.

(Verlesen in der Sitzung vom 13. Februar von Hrn. C. A. Knop.)

Bei der Bestimmung der Brechungsindices durchsichtiger Körper hat sich herausgestellt, dass bei gleicher Dichtigkeit von allen Körpern Wasserstoff die grösste und Sauerstoff die kleinste brechende Kraft besitzt. Diese Qualität lässt sich auch durch die Verbindungen dieser beiden Körper und selbst in organischen Stoffen verfolgen. Ueberall haben die wasserstoffreichsten Verbindungen den grössten, und die sauerstoffreichsten den kleinsten Index. Das Wasser verdankt seinen sehr kleinen Index von 1,3311 seinem Gehalt von 89 pCt. Sauerstoff, und er würde noch viel kleiner sein, wenn nicht der Rest Wasserstoff wäre. Die meisten Brechungsquotienten organischer Stoffe sind von Landolt (Pogg. Bd. 117, 122 u. 123) mit der grössten Sorgfalt und unter Anwendung der besten Mittel bestimmt worden. Darunter finden wir einige, welche ganz gleiche procentische Zusammensetzung, aber verschiedene Indices haben. Landolt rechnet das Wasser der Hydrate von Säuren, wie die neuere Chemie es thut, zu den Bestandtheilen des organischen Körpers, und da ist denn sehr auffallend, dass organische Körper so verschiedene Wirkung auf das Licht ausüben, wenn sie gleichartig zusammengesetzt sind. Die natürlichen Indices werden auf gleiche Dichtigkeit, jene des Wassers, reducirt, wenn man sie durch das specifische Gewicht des Körpers dividirt. Eine Vergleichung der Indices im natürlichen Zustande kann zu keinem Resultate führen, da die Dichtigkeit der Körper auf den Lichtstrahl eine so mächtige Wirkung ausübt. Wir ziehen nun aus den Landolt'schen Tafeln eine Anzahl Gruppen isomerer Körper mit den dazu gehörigen Daten über Siedepunkt, specifisches Gewicht und Brechungsindex (s. nebenstehende Tabelle) aus, um daran unsere Schlüsse zu knüpfen.

Betrachten wir nun diese 6 Gruppen von isomeren Verbindungen, so zeigt sich überall,

1) dass die Säurehydrate, welche fertiges Wasser enthalten, das man durch jede schwache oder starke Basis austreiben kann, einen niedrigeren Brechungsquotient haben, als die isomeren Aether. Die letzte Columne enthält diejenigen Grössen, welche man bei den nebenstehenden Aethern abziehen muss, um auf den Quotienten der Säurehydrate zu kommen.
2) dass, wenn Sauerstoff und Wasserstoff bereits zu Wasser verbunden sind, ein viel höherer Siedepunkt daraus hervorgeht, als wenn diese Körper nicht als Wasser, sondern als Bestandtheile des organischen Körpers vorhanden sind. Die vierte Columne, welche die Siedepunkte enthält, zeigt bei der 1. Gruppe für die

Säure einen um 86°, bei der 2. Gruppe um 70°, bei der 3. Gruppe um 85°, bei der 4. um 86°, bei der 5. Gruppe um 142,8° höheren Siedepunkt;

3) dass das specifische Gewicht der Säurehydrate in allen Fällen weit höher ist, als das der isomeren Aether. Eine Durchsicht der fünften Columne zeigt überall die erste Zahl in jeder Gruppe als die entschieden höchste.

Namen.	Formel.	Atom-gewicht.	Siede-punkt.	Spec. Gewicht.	Reducirter Index.	Weniger im Hydrat.
1. Gruppe.						
Propionsäure . . .	$C_6H_5O_3,HO$ *)	74	140° C.	0,9963	1,390	
Essigsaures Methyl .	$C_6H_6O_4$	74	56,5	0,9053	1,501	— 0,111
Ameisensaures Aethyl	$C_6H_6O_4$	74	54	0,9078	1,495	— 0,105
2. Gruppe.						
Valeriansäure-Hydrat	$C_{10}H_9O_3,HO$	102	174	0,9343	1,505	
Buttersaures Methyl .	$C_{10}H_{10}O_4$	102	104	0,8976	1,545	— 0,040
3. Gruppe.						
Capronsäure-Hydrat .	$C_{12}H_{11}O_3,HO$	116	199	0,9252	1,525	
Valeriansaures Methyl	$C_{12}H_{12}O_4$	116	113—116	0,8809	1,581	— 0,056
Buttersaures Aethyl .	$C_{12}H_{12}O_4$	116	114,1	0,8906	1,545	— 0,020
Ameisensaures Amyl .	$C_{12}H_{12}O_4$	116	118	0,8816	1,583	— 0,058
4. Gruppe.						
Oenanthylsäure-Hydrat	$C_{14}H_{13}O_3,HO$	130	219	0,9175	1,546	
Valeriansaures Aethyl	$C_{14}H_{14}O_4$	130	132—133	0,8674	1,608	— 0,062
Essigsaures Amyl . .	$C_{14}H_{14}O_4$	130	133—134	0,8574	1,634	— 0,088
5. Gruppe.						
Buttersäure-Hydrat .	$C_8H_7O_3,HO$	88	162	0,9610	1,452	
Aldehyd	$C_4H_4O_2$	44	20,8	0,7810	1,703	— 0,251
6. Gruppe.						
Butylalkohol	$C_8H_{10}O_2$	74	108	0,8074	1,726	
Aethyläther	$C_8H_{10}O_2$	74	35	0,7810	1,885	— 0,159

In wenigen Worten lassen sich die Resultate dahin zusammenfassen, dass wenn in einer Verbindung der Wasserstoff schon zu Wasser verbunden ist, er

1) den Brechungsindex erniedrigt,
2) den Siedepunkt und
3) das specifische Gewicht erhöht.

*) C = 6; O = 8.

Das sind nun Thatsachen, und wir suchen nach einer Erklärung. Wenn Wasserstoff sich mit Sauerstoff unter Verbrennungserscheinung verbindet, so tritt die grösste Wärmeentwickelung ein, welche wir kennen, sowohl der Temperatur nach als der Wärmemenge. Diese als Wärme ausgetretene Summe von lebendiger Kraft fehlt nun in der neuen Verbindung, und giebt sich als höherer Siedepunkt und höheres specifisches Gewicht zu erkennen. Da nun die Ablenkung des Lichtstrahls einmal durch die Dichte der Substanz, dann aber auch durch die chemische Natur des Körpers bedingt wird, so muss die Ablenkung geringer werden, wenn die Elemente bei dem Acte ihrer Verbindung viel Molecularbewegung verloren haben. Die Dichtigkeit des Körpers ist durch den reducirten Index beseitigt, es bleibt also die ganze Wirkung nur dem Verluste an chemischer Bewegung zuzuschreiben. Alle diese Säurehydrate sind viel weniger verbrennlich als die isomeren Aether, in denen der Wasserstoff noch nicht mit Sauerstoff zu Wasser verbunden ist. Es steht also der Wasserstoff in den organischen Körpern in einem ganz andern Verhältniss zum Sauerstoff als im Wasser. Dies geht auch daraus hervor, dass man aus einer Menge wasserleerer Stoffe durch blosse Erhitzung neugebildetes Wasser austreiben kann, wodurch aber der organische Körper zersetzt ist, und dass er dieses Wasser nachher nicht wieder aufnimmt. Holzfaser, Zucker, viele organischen Säuren, und alle flüchtigen Verbindungen in erhitzten Röhren zeigen diese innere Verbrennung, veranlasst durch die hohe Temperatur, wodurch die Beziehung des Wasserstoffs zum Sauerstoff, wie bei der freien Verbrennung, wesentlich erhöht wird. Es handelt sich hierbei nicht um Lagerung der Atome, wovon man nichts weiss, sondern um wirkliche Summen von lebendiger Kraft, die in den Verbindungen stecken und sich, wie wir gesehen haben, als Qualitäten zu erkennen geben. Alle die Körper mit niederem Siedepunkte geben für 1 Grm. verbrannter Substanz mehr Verbrennungswärme als die isomeren mit höherem, obgleich dabei von beiden gleich viel Kohlensäure und Wasser gebildet wird. Ein schönes Beispiel giebt uns die 6. Gruppe: Butylalkohol und Aethyläther. Ersterer kocht bei 108°, der Aether bei 35°. Aber ganz entsprechend unterscheiden sich die specifischen Gewichte wie 0,8074 und 0,7810 und die Brechungsindices wie 1,726 und 1,885. Hier ist kein Hydratwasser vorhanden, und der blosse Unterschied des Siedepunktes zieht die beiden andern Qualitäten so wie die Verbrennungswärme, die bei dem Aethyläther höher ist, nach sich. Die neuere Chemie hat für das Zusammenwerfen der Bestandtheile des Wassers mit den Bestandtheilen des organischen Körpers auch nicht den Schein eines Grundes anzuführen, während obige vier Thatsachen, Index, Siedepunkt, specifisches Gewicht und Verbrennungswärme dagegen sprechen.

Die Verbindung des Wassers mit Oxyden und Säuren geschieht

unter denselben Erscheinungen, womit bei vielen Verbindungen die Dissociation wieder eintreten kann. Die Flüssigkeit des Wassers im Hydrate hängt von der Wärmeentwickelung ab, die bei der Bildung des Hydrates stattfindet Wasserleerer Baryt und 1 Aeq. Wasser verbinden sich unter Glühhitze; das Wasser im Barythydrat hat seine Flüchtigkeit verloren. Die moleculare Bewegung, welche dem reinen Wasser den Gefrierpunkt bei 0° und den Siedepunkt bei 100° giebt, tritt dabei aus, und das Wasser wird feuerbeständig. Ebenso verhält sich die verbrennende Kaliumkugel, die zuletzt als wasserleeres Kali unter Explosion im Wasser untersinkt. Kalk giebt mit Wasser eine hohe Temperatur, das Wasser kann aber unter Glühhitze ausgetrieben werden.

Wasserleere Schwefelsäure, welche bei 35° Dämpfe giebt, und Wasser vereinigen sich unter Explosion, und der Siedepunkt beider ist auf 360° gestiegen. Gyps bindet Wasser unter geringer Wärmeentwickelung; eine Gypsfigur zerfällt auch schon auf einem geheizten Ofen. Das Wasser befindet sich als binäre Verbindung in allen Hydraten, welche durch ein Oxyd oder eine Säure zersetzt werden können. Seine neuen Eigenschaften sind eine Function der Verbindungserscheinung. Wasserleeres schwefelsaures Kupferoxyd giebt mit dem ersten Atom Wasser eine sehr hohe Temperatur, mit den sechs andern eine mässige Wärmeentwicklung. So wird denn auch das eine Atom erst durch Glühhitze ausgetrieben.

---

46. Aug. Faust: Verhalten der gechlorten Phenole gegen Salpetersäure.

(Eingegangen 16. Febr.)

Im vorigen Jahrgange (III) dieser Berichte, S. 646, theilt Hr. P. Weselsky eine neue Bildungsweise der Chinone mit, die auf der Umsetzung des Trichlorphenols in Dichlorchinon durch salpetrige Säure beruht. W. führt weiter an, dass Auflösen obigen Chlorphenols in salpetrigsaurem Aethyl unter Zusatz von Salpetersäure, oder Eintragen des Trichlorphenols in rauchende Salpetersäure denselben Erfolg habe.

Ich erlaube mir darauf aufmerksam zu machen, dafs ich bereits vor 4 Jahren (Zeitschr. f. Chem. 1867, 727; ausführlicher Ann. Chem. Pharm. 1869) die Umsetzung des Trichlorphenols in Dichlorchinon durch rothe Salpetersäure beschrieben und dabei auf das verschiedene Verhalten des Mono- und Dichlorphenols gegen rothe Salpetersäure aufmerksam gemacht habe. Ich habe auch hervorgehoben, dass sich namentlich Trichlorphenol-Silber beim Erwärmen mit sehr verdünnter Salpetersäure mit grösster Leichtigkeit in Dichlorchinon und Chlorsilber zersetzt.

---

47. F. Sajóhelyi und M. Ballo: Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Oberrealschule in Pest.

(Eingegangen am 16. Febr.)

Im Anschluss an die Mittheilung des Einen von uns über das sogenannte Schwefelkohlenstoffhydrat ist es uns nunmehr gelungen auch andere Körper mit Hülfe eines Luftstromes in starrem Zustande zu erhalten. So das Chloroform und das Jodaethyl.

Bläst man auf das in einer flachen Schale befindliche Chloroform einen starken, feuchten Luftstrom auf dieselbe Weise, wie es der Eine von uns mit dem Schwefelkohlenstoff gethan, so beobachtet man auch hier die Schneebildung zunächst an der Stelle, an welcher der Luftstrom die Flüssigkeit keilförmig spaltet, in der Flüssigkeit selbst tritt Flockenbildung auf. Beim Verdampfen des Chloroforms sinkt das Thermometer bis auf — 13° herab. Lässt man eine grössere Menge des Schnees in einer Proberöhre schmelzen, so sieht man ganz deutlich auf dem Chloroform eine Wasserschicht schwimmen. Trotzdem der Siedepunkt des Chloroforms viel höher liegt (bei 61°), als jener des Schwefelkohlenstoffes, geht die Bildung des Chloroformschnees ebenso leicht vor sich.

Jodaethyl unter gleichen Umständen verdampft, erstarrt ebenfalls, obwohl etwas schwieriger, was jedenfalls dem schon ziemlich hohen Siedepunkte (72°) zuzuschreiben ist. Die Temperatur sinkt bis auf — 9° C. Der Jodaethylschnee war etwas braun gefärbt, da das angewandte Jodaethyl selbst schon gefärbt war.

Wir behalten uns vor andere Verbindungen in dieser Richtung zu studiren, und hoffen durch das Studium vieler leichtflüchtiger Substanzen, welche analoge Erscheinungen zeigen, 1) nachzuweisen, dass unter günstigeren Umständen auch Körper von höheren Siedepunkten dieselbe Eigenschaft besitzen, wie Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Jodaethyl und 2) über das Wesen dieser interessanten Körper annehmbare Aufschlüsse zu erhalten. In ersterer Beziehung mag schon jetzt bemerkt werden, dass salpetersaurer Aethyläther und Amylen beim Verdampfen unter den obigen Umständen schon jene Trübung zeigten, welche insbesondere das Jodäthyl unmittelbar vor dem Erstarren darbietet; sie erstarrten aber ebensowenig wie Benzol u. A., an deren Erstarrungsfähigkeit wir jedoch nicht zweifeln.

Pest, 17. Februar 1871.

48. J. Schreder: Ueber die Oxypikrinsäure (Styphninsäure).

(Eingegangen am 17. Febr.)

Ich habe eine Untersuchung dieser Säure beendet, und Folgendes ermittelt:

1. Die Oxypikrinsäure ist identisch mit der Trinitroresorcinsäure.

2. Sie lässt sich mit Zinn und Salzsäure reduciren, und liefert leicht das gut krystallisirte Salz

$$C_6 \begin{cases} H \\ OH \\ OH \\ NH_2 . HCl \\ NH_2 . HCl \\ NH_2 . HCl \end{cases} + Sn\,Cl_2$$

3. Aus diesem ist durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff die salzsaure Triamidoverbindung zu erhalten, die in schönen, grossen, gelblichen Krystallen anschiesst.

4. Durch oxydirende Einflüsse entsteht hieraus eine dem salzsauren Azotriamidophenol analoge Verbindung:

$$C_6 \begin{cases} H \\ OH \\ OH \\ NH \\ NH \\ NH_2 . HCl \end{cases} >$$

Prächtige blutrothe Nadeln mit metallischem Glanz.

5. Ammoniak verwandelt dieses Salz in die reine Azotriamidoverbindung.

Dunkelgrüne metallglänzende kleine Nadeln.

6. Der Sapanholzextract, das beste Material für die Gewinnung der Oxypikrinsäure, liefert mit Kalihydrat geschmolzen, reichlich Resorcin Daneben entsteht eine, durch essigsaures Bleioxyd fällbare, krystallisirbare Säure, mit einer charakteristischen rothen Eisenreaction. Das nähere Studium dieser letzteren behalte ich mir vor.

Wien 15. Febr. 1871. Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

---

49. A. Bannow: Zur Geschichte des Guanidins.

(Mittheilung LXVI aus dem Berliner Univ.-Laboratorium; vorgetr. vom Verf.)

Wie Erlenmeyer vor einigen Jahren gezeigt hat, geht das Cyanamid, wie es durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorcyan entsteht, unter dem fortgesetzten Einflusse des Ammoniaks schliesslich in Guanidin über. Erlenmeyer stellte durch Einleiten von Chlorcyan in alkoholisches Ammoniak Cyanamid dar, welches er zusammen mit

dem ausgeschiedenen Salmiak im zugeschmolzenen Rohr erhitzte und in Guanidinchlorhydrat umwandelte.

Die Beziehungen zwischen Chlorcyan und Ammoniak finden demnach in folgenden beiden Gleichungen ihren Ausdruck:

$$C\begin{matrix}N\\Cl\end{matrix} + 2H_3N = C\begin{matrix}N\\NH_2\end{matrix} + NH_3 . HCl$$

$$C\begin{matrix}N\\NH_2\end{matrix} + NH_3 . HCl = C\begin{matrix}NH\\NH_2\\NH_2\end{matrix} . HCl$$

Da nun das Jodcyan in seinem chemischen Character mehrfach vom Chlorcyan abweicht, so war es wünschenswerth, zu untersuchen, in wiefern sich dieser Unterschied auch auf das Verhalten gegen Ammoniak erstrecke, zumal da es nicht gelingt, auf gewöhnliche Weise das Cyanamid daraus zu gewinnen. Es erwies sich nun in der That, dass Jodcyan durch Aufnahme von Ammoniak mit grösster Leichtigkeit unmittelbar in Guanidinjodhydrat übergehe, ohne dass die dazwischenliegende Verbindung, das Cyanamid, zu entstehen scheint. Die Erklärung dieser Thatsache ist möglicherweise in dem Umstande zu suchen, dass das anfangs gebildete Jodammonium in Folge seiner Löslichkeit nicht, wie der Salmiak, alsbald der Reaction entzogen wird und sich so mit dem zugleich entstanden Cyanamid weiter zu Guanidin umsetzt.

Schliesst man Jodcyan mit seinem dreifachen Gewichte alkoholischen Ammoniaks (von 10 Proc.) in eine Röhre ein, so ist nach dreistündiger Digestion im Wasserbade der Geruch des Jodcyans völlig verschwunden, und der farblose Röhreninhalt liefert beim Verdampfen fast reines Guanidinsalz in nahezu theoretischer Menge. Das Chloraurat eines so gewonnenen Guanidins lieferte beim Verbrennen 49.2 Proc. Gold, woraus seine Reinheit genügend erhellt.

Diese Reaction gewährt demnach bei der Leichtigkeit, mit der man sich das Jodcyan verschaffen kann, die Möglichkeit, in kurzer Zeit und mit vollkommener Sicherheit eine für viele Zwecke ausreichende Menge jenes interessanten Körpers sofort in sehr reinem Zustande zu gewinnen.

---

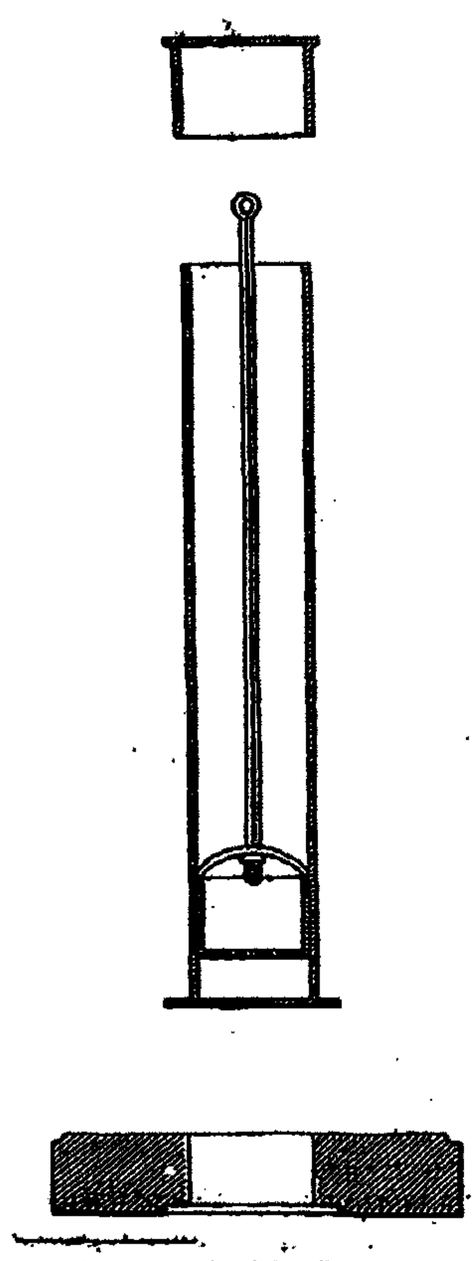
50. A. W. Hofmann: Reindarstellung des Benzols.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium LXVII. Vorgetragen vom Verf.)

Während des letzten heftigen Frostes erhielt ich von meinem Freunde, Hrn. Dr. Martius, eine grössere Menge erstarrten Benzols, welches sich aus einem Ballon leicht siedenden Steinkohlen-Theeröls

ausgeschieden hatte. Es waren prächtige, schneeweisse Krystalle, theilweise von sehr beträchtlicher Grösse und zum Oefteren wohl ausgebildet. Namentlich war der durch das Ausgiessen der flüssig gebliebenen Kohlenwasserstoffe im Inneren des Ballons gebildete Raum mit schönen Krystallspiessen bekleidet, welche, aus aufeinander gethürmten octaedrischen Formen bestehend, fast an die wohlbekannten Gruppen von Alaunkrystallen erinnerten.

Ich dachte beim Schmelzen dieser Krystalle, von welchen man in der Kälte alles Flüssige sorgfältig hatte abtropfen lassen, vollkommen reines Benzol zu erhalten und war erstaunt, als die verflüssigte Masse, nach dem Trocknen der Destillation unterworfen, keineswegs einen constanten Siedepunkt zeigte. Nur eine mässige Menge siedete bei 80,5—81°, schon mehr bei 82° und 83°; allein selbst bei 88° war noch nicht Alles übergegangen. Man sieht, dass die Krystalle eine nicht unerhebliche Quantität der Mutterlauge einschliessen, in welcher sie sich gebildet haben. Indessen lässt sich aus dem durch Schmelzen des erstarrten Kohlenwasserstoffes erhaltenen Producte durch einmalige Destillation schon eine beträchtliche Menge ziemlich reinen Benzols darstellen.



Als es sich darum handelte, eine grössere Menge reinen Benzols zu gewinnen, habe ich mich eines einfachen Verfahrens erinnert, welches ich Charles Mansfield*) zum Oefteren hatte anwenden sehen, als er sich vor mehr als zwanzig Jahren in dem Laboratorium des *Royal College of Chemistry* mit seiner grossen Untersuchung der Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröls beschäftigte. Er bediente sich nämlich zur Reindarstellung des Benzols einer sogenannten Bearschen Kaffeemaschine, eines Apparates, welcher damals in England vielfach in Gebrauch war und so eingerichtet ist, dass das heisse Wasser mittelst Luftdruck durch die gemahlenen Kaffeebohnen gepresst wird. Das unreine Benzol wurde in der Maschine zum Gefrieren gebracht und alsdann die nicht erstarrten Kohlenwasserstoffe von dem festen Benzol mittelst Luftdrucks abfiltrirt.

*) *Mansfield, Researches on Coal Tar.* Chem. Soc. Qu. J. I. 244.

Die Beart'schen Kaffeemaschinen scheinen aus der Mode gekommen zu sein, wenigstens ist es mir nicht gelungen, in Berlin eine aufzutreiben. Aber nichts ist leichter, als einen solchen Apparat zu improvisiren. Die eingedruckte Skizze bedarf nur weniger erläuternder Worte. In dem 8—10 Centimeter weiten und 40—50 Centimeter hohen Messingcylinder bewegt sich luftdicht ein vielfach durchbohrter Piston, welcher durch einen Eisenstab auf und nieder geschoben werden kann. Der Cylinder wird, nachdem der Piston auf den Boden gedrückt worden ist, mit dem zu reinigenden Benzol gefüllt, mit der Kappe verschlossen und in eine Kältemischung gestellt. Es ist zweckmässig, das erstarrende Benzol von Zeit zu Zeit mit einem Metallstabe durchzuarbeiten, um die Bildung grosser Krystalle zu verhindern, damit keine Oeffnungen entstehen, durch welche die Luft beim Heben des Pistons eindringen könnte. Je nach der Reinheit des Benzols wird man die Zeit der Kältung bemessen. Wenn sich nichts mehr ausscheidet, wird der Piston aus dem Cylinder herausgezogen, die nicht erstarrten Kohlenwasserstoffe gehen durch den perforirten Piston, auf welchem sich eine schneeweisse Benzolsäule aus dem Cylinder erhebt. Beim Schmelzen liefert dieser Benzolschnee den Kohlenwasserstoff im Zustande der Reinheit.

Um das Emporheben der ziemlich fest an den Wänden haftenden Masse zu erleichtern, hat der untere Theil des Cylinders aussen einen kleinen Vorsprung; auf diesem Vorsprunge liegt ein Brett, aus dessen rundem Ausschnitt der Cylinder hervortritt, und welches, wenn der Apparat in die Kältemischung gestellt wird, leicht zu entfernen ist. Indem man sich auf das Brett stellt, und den Hebel am Ende des Pistons mit beiden Händen fasst, gelingt es leicht, die starre Benzolsäule aus dem Gefässe zu heben.

---

51. August Vogel: Ueber die Zersetzung des Ferridcyan-Kaliums durch das Sonnenlicht.

(Eingegangen am 18 Febr.)

In einer interessanten Arbeit über die Lichtempfindlichkeit des rothen Blutlaugensalzes*) hat H. Vogel die bekannte Zersetzung dieses Salzes besprochen**). Wenn derselbe indess angiebt, es scheine

*) Diese Berichte IV. S. 90.

**) Hr. Hermann Vogel ersuchte in einem der Redaction am 11. c. zugegangenen Schreiben um vorläufige Zurückstellung seiner Arbeit, weil er in Erfahrung gebracht, dass Schönbein bereits die Lichtempfindlichkeit des Ferridcyankaliums konstatirt habe. Die Druckerei war jedoch nicht mehr im Stande, in dem am 13. c. auszugebenden Hefte Aenderungen vorzunehmen. Hr. H. Vogel theilte nachträglich darüber Folgendes mit: Schönbein's Beobachtungen über die Lichtempfindlichkeit des gelben und rothen Blutlaugensalzes sind 1846 in Pogg. Ann. Bd. 67, S. 87 (also früher als August Vogel's) publicirt. Schönbein fand, dass eine rothe Blutlaugensalzlösung im Licht Blausäure entwickelt und einen röthlichgelben (? H. V.) Niederschlag absetzt; dass ferner Papierstreifen mit der Lösung getränkt nach der Belichtung sich mit Eisenchlorid stark blau färben. W.

bis jetzt der Aufmerksamkeit der Forscher entgangen, dass das Licht eine Hauptursache dieser Zersetzung ist, so muss ich an meine schon im Jahre 1862 über denselben Gegenstand veröffentlichte Abhandlung erinnern.*) Durch die in meinem Laboratorium von Kirmayer ausgeführten Versuche, wobei die wässrige Lösung von Ferridcyankalium vergleichsweise im Dunkeln und im Sonnenlichte aufbewahrt wurde, ist es ausser allem Zweifel gesetzt worden, dass die Umwandlung des Ferridcyankaliums in Ferrocyankalium unabhängig vom Luftzutritte durch das direkte Sonnenlicht bedingt werde. Aus diesem Grunde ist auch a. a. O. schon den analytischen Chemikern empfohlen worden, zum Zweck quantitativer Untersuchungen die Lösung des Ferridcyankaliums für jeden Versuch frisch zu bereiten oder im Dunkeln aufzubewahren. Ausserdem habe ich jüngst in meiner Abhandlung „Technische Lichtanwendungen"**) auf diese Zersetzung des Ferridcyankaliums durch Lichteinwirkung als eine bekannte Thatsache besonders aufmerksam gemacht.

---

52. Capt. Liernur: Canalisationssystem.

(Unter Vorzeigung eines Modells vorgetragen vom Verf.)

Die üblen Folgen und Schattenseiten des Schwemmsystems zeigen mehr und mehr die Nothwendigkeit einer gesonderten Abfuhr der Faecalmassen aus Städten, hauptsächlich, da eine Entfernung sämmtlichen städtischen Unraths mittelst Wasser ein Volumen Canalinhalt producirt, dessen richtige Behandlung überall die städtischen Behörden in die grössten Verlegenheiten gebracht hat. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass bei dessen Anwendung keine andere Wahl übrig bleibt, als Flussverpestung oder Wiesen-Ueberrieselung, dass Letztere jedoch in den meisten Fällen durch Localverhältnisse nicht ausführbar ist und in keinem Falle durch die erzielte landwirthschaftliche Ernte die Kosten der Anlagen deckt. Man kann nicht sagen, dass die Landwirthschaft irgend einen Vortheil dabei geniesse, und der äusserst geringe Ertrag wird ausschliesslich auf Kosten der Städter erzielt. Auch ist in diesem Falle Wasser wohl das möglichst theuere Transportmittel; denn man kann nicht, wie in einem Schifffahrtscanal, das nämliche Wasser zum Transport Tausender von Tonnen benutzen, sondern muss für jedes Pfund Unrath 4 bis 500 Pfunde neues Wasser herbeischaffen; dies muss erst in eine Stadt hinein- und später wieder herausgepumpt werden, erfordert somit kostspielige Anlagen und riesenhafte Capitalien. Ausserdem ist es jetzt bekannt, dass bei ge-

*) Buchner's Neues Repertorium für Pharmacie 1862, Bd. XI, H. 8 u. 9, S. 865.

**) Bayerisches Industrie- und Gewerbeblatt 1871, Januarheft.

mauerten Canälen, welche faulende organische Substanzen abführen eine Bodenvergiftung unvermeidlich, sowie auch eine Entweichung der in denselben entwickelten gesundheitschädlichen Gase nicht zu verhindern ist. Ferner hat dies System den Missstand, dass es den Gebrauch von Waterclosets bedingt, welche Einrichtung sowohl durch die unumgänglichen, wiederholten Reparaturen als auch durch die Kosten des dafür nöthigen Wassers, für den grössten Theil einer städtischen Bevölkerung viel zu theuer ist.

Alles dies sind allgemein bekannte Thatsachen, welche jeder, der unparteiisch die Sache untersucht hat, anerkennt; allein die bis jetzt zur Abhülfe vorgeschlagenen verschiedenen Verfahren, wie Tonnen-Abfuhr mit Desinfection etc., haben sich alle als unpraktisch erwiesen. Eine Desinfection nämlich wird bald vergessen oder unterlassen, und das Fortschaffen der Tonnen, sowie das damit nothwendig verbundene Eindringen von Arbeitern in die Häuser, ist eine unausstehliche Last.

Ich glaube in dem von mir vorgeschlagenen System das Mittel für eine gesonderte Abfuhr der Faecalmassen gefunden zu haben, ohne dass es mit einer der Schattenseiten eines Tonnen- oder Desinfectionsverfahrens behaftet ist. Im grossen Ganzen ist es eine eiserne Röhrenleitung, mittelst welcher die Aborte tagtäglich geleert werden, ohne dass man bei dieser Operation von den Einwohnern abhängig ist oder diesen lästig fällt.

Im Allgemeinen wird unter dem Pflaster bei Kreuzpunkten von Strassen ein luftdichtes eisernes Reservoir gelegt; Hauptröhren, in der Mitte der Strassen gelegen, münden in dieses Reservoir ein, und von dem Hauptrohre zweigen sich Seitenröhren rechts und links nach den einzelnen Häusern ab, wo sie mit den Aborten in Verbindung gebracht werden. In jedem Hauptrohre, dicht bei dem Reservoir, befindet sich ein luftdicht schliessender Hahn. Einmal binnen 24 Stunden wird in dem Reservoir mittelst einer durch Dampf getriebenen Luftpumpe ein Vacuum hergestellt. Nachdem alsdann der Hahn geöffnet ist, werden sämmtliche Faecalien aus den verschiedenen mit dem Hauptrohr in Verbindung stehenden Aborten in das Reservoir getrieben. Um dies allgemein erreichte Resultat praktisch möglich zu machen, sind aber specielle Einrichtungen erforderlich. Eine der ersten ist die der Längenprofile der Röhren. Es ist nämlich nicht möglich eine breiartige Flüssigkeit durch Luftdruck in einem langen Rohr fortzubewegen, ohne dass dieselbe bald auseinander bricht, sich in grosse Tropfen verwandelt und bald niedergeschlagen wird. Die Luft strömt dann über die Kothmasse hin ohne die geforderte Arbeit geleistet zu haben. Es ist aber sehr gut praktisch möglich mittelst Luftdruck eine flüssige Masse in einem aufrechtstehenden Rohre in die Höhe zu heben. Wenn man nun das obere Ende dieses Steigrohres mit einem anderen verbindet, welches

Gefälle genug hat um die Flüssigkeit durch eigne Schwere weiter fliessen zu lassen, so ist die Möglichkeit einer horizontalen Fortbewegung sofort gegeben. Die Röhren werden daher wellenförmig in ihren Profilen gelegt, wobei in jeder Welle das Steigrohr eine Höhe von etwa 2 Fuss hat, während die Länge der schiefen Ebene etwa 50 Fuss beträgt; man hat also ein Gefälle von 1 zu 25, welches sich für die fragliche dünne Breimasse als genügend erwiesen hat, und man hat eine Fortbewegung von 50 Fuss in der Richtung nach dem Reservoir einfach dadurch erreicht, dass man die Stoffe 2 Fuss in die Höhe gehoben hat. An dem Fuss jeder schiefen Ebene ist natürlich wieder ein neues Steigrohr angebracht, wo die Stoffe sich wieder ansammeln und also einen neuen Pfropfen für die Benutzung des Luftdrucks bilden.

Eine andere specielle Einrichtung besteht in der Art und Weise der Verbindung zwischen den Seitenröhren und dem Hauptrohr. Dieselbe geschieht mittelst sogenannter Trägheits- oder Retardationsklappen, welche Ventile sind, die mittelst eines Gewichts gegen das Ende der Seitenrohre angedrückt werden und letzteres von dem Hauptrohr abgeschlossen halten. Sie sind auf einem Charnier der Art beweglich, dass sie sich durch die Spannung der Luft in dem Seitenrohr nach dem Hauptrohr öffnen, nachdem in letzterem ein Vacuum hergestellt ist. Das Gewicht, welches die Klappe gegen das Seitenrohr presst, hat den Zweck, durch die Zeit, welche zu seiner Hebung nöthig ist, eine genügende Verzögerung in der Bewegung der Klappe zu bewirken, bis über die ganze Länge des Hauptrohrs eine gleichmässige Luftverdünnung erfolgt ist. Die Gewichte aller Klappen bei dem nämlichen Hauptrohr werden vollkommen gleich gemacht.

Mit dieser Einrichtung ist das erzielte Resultat folgendes:

Wenn der Hahn im Hauptrohr geöffnet wird, strömt zunächst die in demselben enthaltene Luft in das Reservoir; dies geschieht in Folge ihrer grofsen Beweglichkeit, sowie ihrer specifischen Leichtigkeit, mit einer derartigen Geschwindigkeit, dass, bis die Klappen sich zu bewegen anfangen, jede für sich selbst, unabhängig von allen andern, für einen Augenblick mit demselben luftverdünnten Raum in Verbindung gebracht ist. In den Seitenrohren nun, deren Aborte Faecalmassen enthalten, erfolgt dadurch eine Luftverdünnung, welche einen entsprechenden Druck zur Fortbewegung der Masse disponibel stellt, während bei Seitenröhren, deren Aborte leer sind (resp. die Häuser unbewohnt), nur Luft in das Hauptrohr strömt. Selbstredend wird das Vacuum bald zerstört, allein die Maschine zur Erzeugung einer neuen Bewegkraft ist noch gegenwärtig. Sobald der Maschinist auf dem Vacuometer die Zerstörung des Vacuums gewahrt, schliesst er den Hahn und lässt die Luftpumpe ein neues Vacuum erzeugen.

Während dieser Arbeit, welche nur 1 bis 2 Minuten erfordert, hat zugleich die Faecalmasse Gelegenheit die oben beschriebene schiefe Ebene herunter zu fliessen und sich für eine neue Fortbewegung anzusammeln. Die Operation ist sodann eine Succession von pneumatischen Stössen, welche in Zwischenräumen von 1 bis 2 Minuten erfolgen. Durch die ganze Combination ist es möglich geworden, die Aborte eines von 12 bis 1800 Menschen bewohnten Häusercomplexes innerhalb etwa 6 bis 8 Minuten in dem Centralreservoir zu sammeln und dies trotzdem dass mehrere Häuser unbewohnt sind.

Ich werde nun die Wirkung eines derart eingerichteten Röhrennetzes an dem (aufgestellten) Modelle zu illustriren versuchen.

Das Hauptrohr des Modells hat drei Seitenröhren von etwa sechs Fuss Länge, an deren Enden kleine Syphons angebracht sind, die die Aborte repräsentiren. Nachdem sie alle drei mit Wasser gefüllt sind, sieht man, wie sie sich alle zu gleicher Zeit mit ausserordentlicher Schnelligkeit entleeren. Die Röhren sind von Glas, etwa ¾ Zoll im Durchmesser, und die Trägheitsklappen sind an beiden Seiten mit Glasscheiben versehen, so dass man die Wirkung der Ventile und die Bewegung der Flüssigkeit in den wellenförmigen Röhren genau beobachten kann.

Ist nun bloss ein Abort gefüllt, und werden die leeren Seitenröhren gänzlich von ihren Klappen abgenommen, so dass die Atmosphäre einströmen kann, ohne durch Friction an den Röhrwandungen in ihrer Schnelligkeit gehindert zu werden, so erfolgt dennoch die Entleerung des einzelnen Abortes mit der grössten Vollkommenheit. Es zeigt dieser Versuch in eclatanter Weise den Nutzen der Klappen.

Sobald die Faecalmasse sich einmal in dem Reservoir befindet, ist die weitere Operation eine höchst einfache. Ein sogenannter Tenderwagen, welcher einen Kessel gewöhnlicher Form trägt, und ebenfalls mittelst der Maschine luftleer gemacht wird, wird mittelst eines Spiralschlauches mit dem Saugrohr des Reservoirs, welches bis an den Boden des letzteren reicht, verbunden; durch Oeffnen eines am Tender angebrachten Hahns wird die Faecalmasse sodann in den Kessel aufgesaugt.

Nachdem der Wagen gefüllt ist, wird derselbe nach dem Umfüllungsgebäude abgefahren, in welchem ein Apparat zur geruchlosen Umfüllung des Düngers in Fässer zum Transport nach den Feldern aufgestellt ist. Derselbe besteht aus einem Kessel, der gross genug ist, den Inhalt mehrerer Wagen aufzunehmen, was ebenfalls auf pneumatischen Wege bewerkstelligt wird. Aus diesem Kessel wird der Dünger abgezapft und zwar mittelst besonders eingerichteter Zapfhähne, welche zulassen, dass, während der flüssige Dünger durch einen Schlauch in das Fass fliesst, die verdrängte Luft durch einen anderen

kleinen Schlauch in den Kessel entweicht. Die Zapfhähne passen vollkommen in die Spundlöcher der Fässer, so dass die Operation eine vollständig geruchlose ist. Da nun der Kessel über einer Verladepritsche aufgestellt ist, deren Höhe mit der gewöhnlicher Leiterwagen übereinstimmt, so ist der weitere Transport nach Bahnhöfen oder nach dem Lande ein sehr leichter geworden.

Es ist weiter zu bemerken, dass durch die heftige Art der Fortbewegung des Kothes in den Röhren derselbe in eine ganz homogene Masse, die sehr flüssig ist, verwandelt wird, welche Form für Compostbereitung oder Vertheilung auf dem Acker ausserordentlich günstig ist.

In Bezug auf den Kostenpunkt theile ich mit, dass durch die sämmtlichen Betriebskosten und Verzinsung des Anlage-Capitals, die Kosten eines Centners Dünger sich auf 6 bis 6½ Sgr. stellen.

Da nun der durchschnittliche Stickstoffgehalt frischer Faecalstoffe wenigstens 0.9 Procent beträgt, so ist es leicht ersichtlich, dass das Verfahren ein sich selbst rentirendes ist; denn Stickstoff hat immer für den Landwirth mindestens einen Werth von 10 Sgr. per Pfund und da der Centner 0.9 Pfund enthält, ist der Landwirth immer bereit, auch mindestens 6 bis 7 Sgr. zu zahlen und ausserdem für den Transport nach dem Lande selbst zu sorgen.

Um der Gefahr des Einfrierens der Faecalien in den Röhren zu begegnen, müssen letztere unter die locale Frosttiefe gelegt werden; dem Einfrieren in den Aborten selbst wird dadurch vorgebeugt, dass erstens kein kaltes Wasser, wie bei den Waterclosets, zugesetzt und so die Wärme dadurch nicht reducirt wird, und zweitens, dass durch eine besondere Syphoneinrichtung die etwa abgekühlte Flüssigkeit von jeder weiteren Berührung mit kalter Luft abgeschlossen ist. Uebrigens hat die Einrichtung während zweier strengen Winter sich in Prag vollkommen bewährt und ein Einfrieren hat nie stattgefunden.

Correspondenzen.

53. R. Gerstl aus London am 11. Februar.

In einem der Chemischen Gesellschaft vorgelegten Berichte theilte Professor Frankland die Resultate von einigen Experimenten mit, die er über die „Entwicklung von Organismen in Brunnenwässern" angestellt hat. Im Juni vergangenen Jahres brachte Dr. Heisch*) zur Kenntniss der Gesellschaft die von ihm gemachte Beobachtung, der zufolge die in Cloakenwässern enthaltenen Organismen in eine

*) Diese Berichte III. S. 629.

Zuckerlösung gebracht, eine Art von Gährung hervorrufen, unter gleichzeitiger Bildung von reicher Fungus-Vegetation. Dieses Phänomen schlug Hr. Heisch als passendes Mittel zur Entdeckung von organisirter Materie in Trinkwasser vor. Hr. Frankland hat diese Erscheinung in seinen zahlreichen Experimenten vollkommen bestätigt gefunden. Allein im Laufe dieser Untersuchungen stiess er auf einige Reaktionen, die ihn zu einer Modifikation der von Dr. Heisch ausgesprochenen Ansicht führten. Drainagewasser, gesammelt auf *Romford Sewage Farm*, welches mit Cloakenflüssigkeit irrigirt wird, gab mit Zuckerlösung vermengt, keine Gährungsreaktion, trotzdem dieses Wasser in 100 Theilen 0.23 organischen Stickstoff, 0.04 Ammoniak, 1.14 Stickstoff an Sauerstoff gebunden, im Ganzen 1.41 Stickstoff, und überdies 0.84 organischen Kohlenstoff enthielt. Ein anderer Versuch zeigte sich noch auffallender in dieser Hinsicht. Während eine Wasserprobe, genommen von einer unreinen Cisterne in einem Abtritte, mit der Zuckerprobe keine Gährung erzeugte, entstand in einem anderen Wasser, das von einem reingehaltenem Reservoir stammte und durch Thierkohle filtrirt, dann mit einer passenden Zuckerlösung versetzt worden war, in kurzer Zeit eine süperbe Fungus-Vegetation. Der letztere Versuch ward wiederholt, nach vorheriger mehrstündiger Lüftung der Kohle (siehe die vorher citirte Mittheilung von Heisch), — das Resultat war dasselbe wie das erste Mal. Die eben erwähnten drei Fälle leiteten Dr. Frankland auf die Vermuthung, dass die Gegenwart von Phosphaten in den untersuchten Flüssigkeiten wohl von Einfluss sei auf die Entwickelung von Fungus oder sonstigen Organismen, denn es ist bekannt, dass Wasser Spuren von phosphorsaurem Kalk aus Thierkohle löst, und die Vermuthung ward bestärkt dadurch, dass das Drainagewasser von *Romford Farm* keine entdeckbare Menge von Phosphorsäure enthielt. Die Hypothese der Abhängigkeit der Bildung von Organismen von Phosphorsäure ward durch eine Reihe direkter Versuche bestätigt gefunden. In Zuckerlösungen, welche Spuren von Cloakenflüssigkeit enthielten, und die für viele Tage klar und unverändert blieben, entstanden beinahe allsogleich Zellengebilde und Vibrionen, wenn derselben geringe Spuren eines phosphorsauren Salzes, oder Eiweisses, oder Thierkohle zugesetzt wurden. Ein weiterer Punkt von Interesse war zu erfahren, ob wohl in allen Fällen die Keime der sich bildenden Organismen dem Wasser selbst angehörig seien, oder ob nicht zuweilen selbe aus der Atmosphäre stammten. Zu den nach dieser Richtung hin angestellten Experimenten nahm Hr. Frankland destillirtes Wasser, das vor der Destillation viele Stunden mit kaustischen Natron und übermangansaurem Kali gekocht hatte. Das Ergebniss dieser Experimente war, dass eine oft auch nur momentane Berührung mit der atmosphärischen Luft genügend ist, um Keime in die vorher von denselben freien Wässer

einzuführen. Bemerkenswerth ist, dass nach Dr. Frankland's Beobachtungen die durch die Keime der Atmosphäre in Zuckerlösungen hervorgebrachten Organismen nahezu identisch sind mit jenen, welche durch von Cloaken stammende Keime erzeugt werden. Der Umstand, dass die Entwickelung von Zellengebilden von der Gegenwart von Phosphor in irgend einer Gestalt abhängig ist, wird von Hrn. Frankland als eine höchst delikate Reaktion für Phosphor vorgeschlagen. Der geschickteste Analytiker dürfte schwerlich im Stande sein, in 60 Grammen Wasser jene Menge von Phosphorsäure, welche durch den Zusatz eines Tropfens verdünnter Eiweisslösung in dasselbe eingeführt worden, zu entdecken; allein jene atmosphärischen Keime finden dieselbe aus, bemächtigen sich derselben und offenbaren durch ihre Entwickelung deren Vorhandensein.

Aus all den erwähnten Beobachtungen zieht Hr. Frankland die folgenden Schlüsse:

Trinkwasser, gemengt mit Cloakenstoffen, Eiweiss, Harn, oder in Berührung gebracht mit Thierkohle, entwickelt nach Zusatz geringer Mengen Zuckers bei geeigneter Temperatur eine Fungoïd-Vegetation.

Die Keime der Organismen existiren in der Atmosphäre, und jedes Wasser enthält dieselben nach momentaner Berührung mit der Luft.

Die Entwickelung dieser Keime kann ohne die Gegenwart von Phosphorsäure, oder einem phosphorsauren Salze, oder Phosphor in irgend welcher Verbindung, nicht stattfinden. In Wasser, wie immer verunreinigt mit organischen Keimen, wenn sonst frei von Phosphor, gedeihen dieselben nicht. Diese unerlässliche Bedingung für das Entstehen der niedrigsten Organismen veranlasst Hrn. Frankland den bekannten Ausspruch „Ohne Phosphor kein Gedanke" in „Ohne Phosphor gar kein Leben" umzuwandeln.

In der auf diesen Vortrag gefolgten Diskussion bemerkte Dr. Heisch, dass seine Experimente in zwei wichtigen Punkten von den eben mitgetheilten abweichen. Er habe Filtration durch wohlgelüftete Thierkohle hinreichend gefunden für die Entfernung der Keime aus dem Wasser; die hierauf bezüglichen Beobachtungen erstreckten sich auf einen Zeitraum von drei Jahren, innerhalb dessen er von Woche zu Woche grosse Quantitäten von durch Thierkohle filtrirten Wassers untersucht habe, und niemals auf Fungus-Entwickelung bei Zuckerzusatz gestossen wäre. Betreffs der grossen Aehnlichkeit, welche die Zellengebilde, hervorgerufen durch Cloakenstoff, mit jenen durch Eiweiss erzeugten nach Professor Frankland's Wahrnehmung besitzen sollen, sieht Dr. Heisch sich gezwungen, gerade das Entgegengesetzte zu behaupten, — die Zellen seien sehr verschieden von einander, und der Unterschied in der Entwickelung der zwei Arten wird noch erhöht durch den Umstand, dass in einem Falle — wenn die Keime von der Cloake stammen — im Verlaufe der gährungsartigen Thätig-

keit ein starker Geruch nach Buttersäure sich bemerklich macht, während im anderen Falle dies nicht wahrzunehmen ist.

Die Verschiedenheit in den Resultaten, erhalten mit durch Thierkohle filtrirtem Wasser, erklärt Hr. Warrington durch den Umstand, dass bekanntermassen Thierkohle, so lange sie noch frisch ist, Phosphorsalze an das durch dieselbe gehende Wasser abgebe, dass dies aber nach einiger Zeit nicht mehr der Fall ist. Seitdem nun durch Hrn. Frankland's Untersuchungen die unumgängliche Nothwendigkeit der Gegenwart von Phosphaten für die Entwickelung von Organismen erwiesen ist, wird die Differenz in den Ergebnissen der Experimente der Hrn. Frankland und Heisch leicht erklärt.

---

54. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1857. C. Stetefeldt, Austin, Vereinigte Staaten. „Chlorirung von Erzen." Datirt 30. Juni 1870.

Der Prozess besteht im Fallenlassen eines Gemenges von Salz und gepulvertem Erz durch einen verticalen Schaft, in dem Verbrennungsproducte aufsteigen. Es werden hier die Erze beinahe augenblicklich chlorirt; Silbererze sind bereit zum Auslaugen oder zum Amalgamiren, Kupfererze zum Auslaugen, und Gold erscheint frei von Schwefel und in Bereitschaft für das Amalgamiren.

1863. R. Pinkney, Breadstreethill. „Darstellung von Anilinfarben." Datirt 30. Juni 1870.

Die Erfindung bezieht sich auf die Production von Grün, Purpur, und ganz besonders Schwarz, von Anilin, und besteht im Behandeln von Anilinsalzen mit einem Nickelsalz, anstatt mit einem Salz oder einer Verbindung von Kupfer, in Verbindung mit irgend einem Oxydationsmittel. Die nach dieser verbesserten Methode gewonnene Farbe kann für die mannigfaltigsten Zwecke, wie Färben, Drucken, Schreiben, oder Markiren von Wolle, Leinen, Seide, Leder, Stroh, Holz, Federn u. s. w. benützt werden.

1871. J. A. Macintosh, Leith, Schottland. „Destillation von Oelen." Datirt 1. Juli 1870.

Das zu destillirende Oel, sei es ein Mineralöl, oder ein vegetabilisches, oder ein thierisches, wird mit Kalkmilch zu einer zähen Schmiere vermischt, und die Mischung wird nach Zusatz von einer proportionirten Menge von Natronkrystallen der Destillation unterworfen. Je langsamer und gelinder die Destillation von Statten geht, um so reiner und heller wird das gewonnene Oel sein. Die erwähnte

Kalkmilch wird durch Löschen von zwei Theilen besten gebrannten Kalkes in einem Theile Wassers und Passiren der Mischung durch ein Sieb erhalten.

1872. T. Gray, New Wandsworth. „Fabrikation von Gas.“ Datirt 1. Juli 1870.

Die Erfindung bezieht sich auf die Entfernung des Naphtalins aus den Reinigungsgefässen, und dies wird durch Terpentinöl, oder flüssiges Paraffin, oder irgend einen flüssigen Kohlenwasserstoff, der fähig ist das Naphtalin in Lösung zu halten, bewerkstelligt. Diesem Reinigungsmittel können dann noch andere Chemikalien zugesetzt werden, um Kohlensäure, Schwefel u. s. w. zu entfernen.

1903. W. Helbig, Koestritz, Preussen. „Kaustisches Natron.“ Datirt 5. Juli 1870.

Die rohe kaustische Lauge wird in gusseisernen Kesseln, die von aussen (?) geheizt werden, verdampft, so dass die Lauge sich verdickt, und die Sauerstoffverbindungen werden durch Ammoniak zerlegt. Wenn die Masse anfängt rothglühend zu werden, wird der Kessel mit einer Platte zugedeckt, die in der Mitte zweimal durchlöchert ist; das eine Loch ist mit einem Schornstein versehen, durch das andere wird eine bis auf den Boden des Kessels reichende Röhre eingeführt, und durch diese Röhre wird mittelst einer Compressionspumpe ein Luftstrom in die geschmolzene Masse geleitet.

(Fortsetzung folgt in nächster Nummer.)

Für die nächste Sitzung (27. Februar) ist angekündigt:

C. Liebermann u. C. Chojnacki: Ueber Einwirkung der Schwefelsäure auf Opiansäure.

Die beiden März-Sitzungen finden nicht, wie auf den Mitglieder-Karten irrthümlich angegeben, am 6. und 20., sondern am 13. und 27. statt.

Berichtigungen.

In No. 1, Seite 68, Zeile 16 von oben statt „Bäscke“ lies: „Bäseke“.
Seite 69, Zeile 1 von unten statt „Dabus“ lies: „Debus“.
Seite 70, Zeile 4 von oben statt „Dabus“ lies: „Debus“.
Seite 70, Zeile 6 von oben statt „Belag“ lies: „Beleg“.
In No. 2, Seite 77, Zeile 20 von oben statt „Drechsler“ lies: „Drechsel“.
Seite 118, Zeile 8 von unten lies: „allmälige“ statt „allgemeine“.

Sitzung vom 27. Februar 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden zu auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft gewählt
die Herren:

F. Beilstein, Professor, Petersburg,
Ch. Graham, London,
L. Mayer, Assistent, Glasgow.
D. Mendelejeff, Professor, Petersburg,
A. Mendlik, Professor, Ofen,
J. Remsen, Dr. phil., Tübingen,
W. Städel, Dr. phil., Tübingen,
F. Stingl, Wien,
C. P. O'Sullivan, Burton on Trent,
C. E. Thiel, Professor, Darmstadt,
W. H. Wahl, Dr. phil., Philadelphia,
H. Wieser, Wien,
F. Wilhelmi, Dr. phil., Reudnick bei Leipzig,
M. Zimmermann, Kaufmann, London.

Der Präsident verliest einen Nekrolog auf ein in den Kämpfen um Paris gefallenes Mitglied der Gesellschaft, Oscar Friedrich Goll (s. Ende des Heftes), und erwähnt, dass ausserdem noch ein Fachgenosse, der zwar nicht gerade der Gesellschaft angehört habe, aber durch seine in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Fittig in Göttingen ausgeführten Arbeiten bekannt sei, unter den Opfern dieses Krieges sich finde. Dr. August Bieber aus Hamburg, der zuletzt, während er seiner Pflicht als einjährig Freiwilliger genügte, gleichzeitig seine wissenschaftlichen Arbeiten im Laboratorium des Prof. Wichelhaus fortsetzte, sei beim Sturme auf St. Privat verwundet worden und einige Wochen nachher (am 16. Septbr.) bei seinen Eltern in Hamburg gestorben.

Die Versammlung ehrt das Andenken der beiden Gefallenen durch Erheben von ihren Sitzen.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

1. Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie, 6. Aufl., erster Band, 2. Abth., Lief. 1—4.

2. Sixth annual report (alcali act).
3. The sewage question; a chemical method of treating the excreta of towns; a chemists view of the sewage question; 8 Brochüren von Edw. C. C. Stanford.
4. Technische Licht-Anwendungen (Vortrag) von August Vogel.

Mittheilungen.

55. Al. G. Bayer: Ueber eine dem Kyanaethin homologe Basis. II. Mittheilung.

(Eingegangen am 11. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Schon vor länger als einem Jahre brachte ich die Beschreibung eines Umsetzungsproduktes des Acetonitrils, des Kyanmethins nämlich.*) Meine Mittheilungen beschränkten sich damals auf die Beschreibung der freien Base, so wie auch einiger Salze, die durch ihr ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen bemerkenswerth sind. Durch mannigfache Umstände abgehalten, die Untersuchung schnell fortzuführen und regelmässig von den Resultaten zu berichten, kann ich erst jetzt weitere Nachrichten davon geben.

I. Chlorkyanmethin.

Unterwirft man eine wässerige Lösung meiner Base der Einwirkung des Chlorgases, so sieht man, dass es stark absorbirt wird, während Salzsäure sich bildet. Uebersättigt man nach kurzem Durchleiten mit Kalilauge, so scheiden sich feine weisse Nadeln aus, während Ammoniak entweicht. Die Mengen desselben wechselten bei jedem Versuch; sicher ist, dass bei gut geleiteter Operation, und in der Kälte, kein Ammoniak gebildet wird, da eben das Auftreten desselben nur ein Zeichen von zu weitgehender Einwirkung ist. Der oben genannte Körper ist das Chlorkyanmethin: $C_6H_8ClN_3$. Es wird nach ein oder zwei Krystallisationen aus heissem Wasser vollständig rein erhalten und bildet dann lange, vierseitige Nadeln, welche 3 Mol. Wasser enthalten, dieselben aber an der Luft oder bei 100° verlieren und dadurch weiss und undurchsichtig werden. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Die Löslichkeit in kaltem Wasser ist sehr gering. Ihr Dampf hat einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch, welcher schon beim Erhitzen auf 100° stark auftritt. Die Substanz schmilzt bei 165° (uncorr.).

---

*) Diese Berichte II, S. 819.

Wasserbestimmung:

0,1885 Gr. verloren 0,050 Gr. Wasser = 26,47 pCt.

3 Mol. verlangen . . . . . 25,53 „

Analyse des bei 100° getrockneten Körpers:

0,1595 Gr. Substanz gaben 0,0740 Gr. Wasser und 0,262 Gr. Kohlensäure.

	berechnet:	gefunden:
C . . .	45,71	44,80
H . . .	5,08	5,15.

Er sublimirt unzersetzt, und kann selbst mit kohlensaurem Natron zusammengerieben durch diese Operation unverändert wieder gewonnen werden. Ueberhaupt ist es sehr schwierig, das Chlor aus dieser Verbindung herauszunehmen. Ich versuchte Substitutionen in wässeriger und alkoholischer Lösung bei verschiedenem Drucke mit Kalihydrat, Silberoxyd, Jodkalium u. s. w., ohne ein befriedigendes Resultat zu erhalten, da sich Doppelverbindungen bilden, deren Studium wenig interessant und zeitraubend ist. So ist z. B. die Doppelverbindung von Chlorkyanmethin und Jodkalium in Wasser und Alkohol sehr löslich, so dass eine Reinigung derselben durch Umkrystallisiren sehr schwierig wird.

Mit Natriumamalgam behandelt giebt das Chlorkyanmethin wieder die ursprüngliche Base, welche ich durch das charakteristische Platindoppelsalz erkannte.

Das salzsaure und schwefelsaure Salz krystallisiren ausgezeichnet; ersteres in niedrigen, schiefen Prismen mit rechtwinkliger Basis, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten (ber. 8,48 %, gef. 8,49 %) und es bei 100° verlieren.

Das Chloroplatinat stellt nach der Krystallisation aus heissem Wasser morgenrothe Pyramiden dar, welche in Aetheralkohol wenig löslich sind.

Platingehalt berechnet für $C_6H_8ClN_3 . HCl . PtCl_2$ = 26,47 % Pt.
gefunden 26,58 „

Versucht man in derselben Weise, wie man dieses Chlorsubstitutionsprodukt darstellte, das zweifach gechlorte Kyanmethin zu erhalten, so wird man finden, dass nach kurzer Zeit alle Basis aus der Lösung verschwunden ist, und an ihrer Statt sich nur Chlorwasserstoff, Ammoniak, Essigsäure und Chloressigsäure vorfinden. Man kann also zu einem Dichlorkyanmethin nicht gelangen.

II. Bromkyanmethin.

Die Eigenschaften des Chlorkyanmethins spiegeln sich vollständig in denen des ihm verwandten Bromkyanmethins. Auf ähnliche Weise wie die vorher beschriebene Verbindung erhält man es, wenn man Brom in alkoholischer Lösung in die wässerige des Kyanmethins ein-

trägt, bis die rapide Entfärbung aufgehört hat. Die Einwirkung ist in kurzer Zeit vollendet; man übersättigt mit Kalilauge und reinigt das niederfallende Kyanmethin durch einige Krystallisationen aus heissem Wasser. Es sind dies etwas dickere vierseitige Nadeln; sie enthalten frisch 3 Mol. Wasser, welche sie an der Luft oder bei 100° verlieren. Schmelzpunkt: 141—142° (uncorr.).

Die Zusammensetzung ist $C_6H_9BrN_3 + 3H_2O$, analog dem Chlorkyanmethin. Ueberhaupt zeigen die Eigenschaften dieser Verbindung und ihrer Salze, die Bildungen so wie die Umsetzungen derselben eine solche Uebereinstimmung, dass die Angabe aller Merkmale nur eine Repetition wäre.

III. Superjodide.

Ein grosses Interesse bietet eine in der Chemie als Superjodide bekannte Serie von Körpern, zu denen auch Additionsprodukte des Kyanmethins gehören.

Behandelt man eine wässerige Lösung meiner Basis mit Jodtinktur, doch so, dass man zuerst einige Tropfen zusetzt, nach fleissigem Umrühren die Wirkung abwartet, und dann erst mit dem Zugeben fortfährt, so schlagen sich während dieser Operation dunkelrothe Kryställchen nieder, deren Menge mit dem Hinzufügen der Jodlösung wächst. Man kann sie abfiltriren, mit wenig Wasser waschen, von der Flüssigkeit abpressen und unter der Luftpumpe trocknen. Eine Erhöhung der Temperatur ist nicht statthaft, da sonst die rothen Krystalle zu einer theerähnlichen Flüssigkeit zusammenschmelzen. Schon an der Luft und beim Trocknen verlieren sie Jod, weshalb meine analytischen Bestimmungen dieses Körpers nicht sehr genau ausfielen.

a) 0,31875 Gr. Substanz gaben 0,2385 Gr. Kohlensäure u. 0,0735 Gr. Wasser.
b) 0,1235 „ „ 0,156 JAg,
c) 0,31875 „ „ 0,30475 JAg.

	berechnet:	gefunden: a.	b.	c.
C	19,10	20,41	—	—
H	2,39	2,56	—	—
J	67,38	—	68,27	66,82.

Dieser Körper ist also Kyanmethin-Bijodid und repräsentirt die Formel $C_6H_9N_3 . J_2$.

Die Krystalle erscheinen im auffallenden Lichte roth, im durchgehenden gelb, und bilden vierseitige Prismen. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht auflöslich, lassen sie sich dennoch aus diesen Mitteln nicht umkrystallisiren, da sie Jod verlieren. — Ebenso gelingt es leicht, sie in Natronlauge aufzulösen; sättigt man diese Lö-

sung aber vorsichtig mit Salzsäure, so erhält man diese Verbindung nicht mehr, sondern das gleich zu beschreibende, violette jodwasserstoffsaure Bijodid. Mit Wasser gekocht verliert das Bijodid sein Jod, und in der Flüssigkeit bleibt fast das ganze Kyanmethin unzersetzt.

Ein Versuch, dasselbe durch Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre in das isomere $C_6H_8JN_3 . HJ$ überzuführen, schlug fehl: es bildeten sich dabei nur Zersetzungsprodukte.

Behandelt man auf dieselbe Weise, wie oben angegeben, die wässerige Lösung des jodwasserstoffsauren Kyanmethins, so erhält man nach dem Zugeben der Jodtinctur, violette Krystalle, welche sich aber nicht auswaschen lassen, da sie schon durch Wasser zersetzt werden.

0,735 Substanz gaben 0,9965 JAg.

Jod — berechnet = 75,45 pCt. — gefunden 73,29 pCt.

Dieser Körper ist also nach der Formel $C_6H_9N_3 \; HJ_3$ zusammengesetzt.

Die violetten Krystalle dieser Verbindung erscheinen im durchscheinenden Lichte orangegelb. Gelöst in Natronlauge und übersättigt mit Salzsäure, scheidet sich sogleich dieselbe Verbindung vollständig aus. Mit Wasser gekocht verliert sie Jod, und in der Lösung bleibt nur jodwasserstoffsaures Kyanmethin.

Durch Wiederholung der Behandlung dieses Körpers in alkoholischem Wasser mit Jodtinctur, erhält man eine Verbindung in dunkelblauen Prismen, jedenfalls $C_6H_9N_3 . HI_5$. Man kann dieselbe aber kaum trennen, da sie sehr unbeständig ist. Wahrscheinlich ist es dieselbe, welche aus dem Trijodid, durch kurzes Waschen mit Wasser resultirt. Dabei spaltet sich ein Theil des Kyanmethins ab, während das frei werdende Jod sich mit dem Trijodid zu Pentajodid vereinigt.

Eine weitere Behandlung dieses Körpers mit Jodtinctur führt nur zu theerartigen Producten; jedoch halte ich bei vorsichtiger Operation eine Bildung gut krystallisirter, höher jodirter Glieder für möglich. Auch ein Tetrajodid sah ich einmal sich bilden, doch sind die Verbindungen dieser Reihe noch weniger stabil als die vorher besprochenen.

Ebenso erhielt ich das Chlorkyanmethinbijodid in ziegelrothen Prismen krystallisirt. —

Man hat also abstammend von $C_6H_9N_3$:

	$C_6H_9N_3 . HJ$
$C_6H_9N_3 . J_2$	$C_6H_9N_3 . HJ_3$
$C_6H_9N_3 . J_4$	$C_6H_9N_3 . HJ_5$
⋮	⋮

Hr. Jörgensen in seiner Abhandlung über die Superjodide*) hebt das optische Verhalten dieser Verbindungen hervor, und zeigt,

*) Diese Berichte II. S. 460.

dass das polarisirte Licht in den Krystallen derselben, wie in den Turmalinen und dem metallischen Jod selbst, gebrochen wird. Er zieht daraus den Schluss einer bestimmten, aber losen Bindung des Jods in diesen Körpern. Ich hatte Gelegenheit, durch die vorbeschriebenen Versuche diese Ansichten bestätigt zu finden, und schliesse mich bereitwilligst der sich daraus ergebenden Theorie der Dreiatomigkeit des Jods an. — Für diese Körper hat man also folgende Bildungsweisen, wobei J dreiatomig (äq = 381):

$$\begin{array}{l} C_6\overset{\text{II}}{H}_9N_3 \\ C_6\overset{\text{II}}{H}_9N_3 + \overset{\text{III}}{J}_2 = \\ C_6\overset{\text{II}}{H}_9N_3 \end{array} \begin{array}{l} C_6H_9N_3 \cdots J \\ C_6H_9N_3 \quad \vdots \\ C_6H_9N_3 \cdots J \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_9N_3\ H \\ C_6H_9N_3 . H - \overset{\text{III}}{J} + \overset{\text{III}}{J}_2 = \\ C_6H_9N_3 . H \end{array} \begin{array}{l} C_6H_9N_3 . H \cdots J \\ C_6H_9N_3 . H \quad J \\ C_6H_9N_3 . H \cdots J \end{array}$$

Ferner die Verbindungen:

$$\begin{array}{l} C_6H_9N_3 \cdots J \cdots J \\ C_6H_9N_3 \\ C_6H_9N_3 \cdots J \cdots J \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_9N_3 . H \cdots J \cdots J \\ C_6H_9N_3 . H \quad J \cdots J \\ C_6H_9N_3 . H \cdots J \end{array} \text{ u. s. w.}$$

Man wird aus diesen Formeln sehr leicht die jodähnliche Natur, Krystallisation und leichte Zersetzbarkeit dieser Körper verstehen.

Chem. Lab. der polytechnischen Schule in Lissabon.

---

56. V. Wartha: Bemerkungen zu dem Ballo'schen angeblichen Schwefelkohlenstoffhydrat.

(Eingegangen am 19. Febr., verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Als Thilorier im Jahre 1835 durch rasches Verdampfen der flüssigen Kohlensäure die starre Modification derselben darstellte, fiel es Niemandem ein, zu behaupten, das erhaltene Produkt sei keine starre Kohlensäure, sondern nur ein beliebig formulirtes Hydrat derselben; denn Jedermann ist es bekannt, dass jene weisse Masse das Wasser der Atmosphäre mit so ungeheurer Energie condensirt, dass sie fortwährend mit Nebeln umgeben ist. Bestimmt man in dieser Masse mit Chlorcalcium die Menge dieses verdichteten Wassers, so wird man zwar variable, aber bedeutende Quantitäten desselben vorfinden. Trotzdem bezweifelt Niemand, dass das Produkt der Verdampfung flüssiger Kohlensäure wirklich die starre Modification, und kein Hydrat derselben sei. Als ich im Jahre 1870 *) meine Abhandlung über den Schwefelkohlenstoff, also über das analoge Verhalten

*) Diese Berichte III. S. 545.

der Sulfokohlensäure veröffentlichte, und den Beweis lieferte, dass dieselbe beim raschen Verdampfen an der Luft theilweise erstarre, dass (um jede Berührung mit Wasser zu vermeiden, was bei den Versuchen von Thilorier gar nicht in Betracht kam) der Versuch noch besser gelingt, wenn man Schwefelkohlenstoff mit absolut wasserfreiem Aether in der Caraffe der Carré'schen Luftpumpe verdampft und dass schliesslich absolut reiner und absolut trockner Schwefelkohlenstoff, in hinreichend grossem Vacuum plötzlich verdampft, zum Theil erstarrt, so bezweifelte bis *dato* Niemand meine Angaben und Versuche, welche im Gegentheil schon in manchem Lehrbuch Eingang gefunden und auf manchem Experimentirtisch wiederholt wurden. Nun macht aber Hr. M. Ballo die Mittheilung, dass der „freudig begrüsste" starre Schwefelkohlenstoff gar kein Schwefelkohlenstoff sei, aber auch kein Hydrat desselben, sondern ein unbeschreibliches Etwas, von dem er selbst keine ganz klare Vorstellung zu haben scheint.

Hr. Ballo sagt in seiner Abhandlung unter dem Titel: Ueber das Schwefelkohlenstoffhydrat (diese Berichte IV. S. 118) Folgendes: „Zweck der folgenden Zeilen ist nun, nachzuweisen 1) dass der von Prof. Wartha entdeckte „starre Schwefelkohlenstoff" mit dem von Berthelot und Duclaux beobachteten Körper identisch, also!!! kein starrer Schwefelkohlenstoff sei ....."

Also! Weil Berthelot und Duclaux den Irrthum begingen, das an dem starren Schwefelkohlenstoff condensirte Wasser als zu einer chemischen Verbindung gehörig zu betrachten, wäre der von mir dargestellte Körper nicht starrer Schwefelkohlenstoff.

An einer Stelle seiner Abhandlung spricht Hr. Ballo von einem Schwefelkohlenstoffhydrat, bezweifelt zwar die Formel Duclaux's $2\,CS_2 + H_2O$, berechnet aber an einer andern Stelle aus dem zufällig gefundenen Wassergehalt von 17.3% die Formel $CS_2 + H_2O$, während er am Schluss seiner Abhandlung ein Hydrat gar nicht anerkennt, und geneigt ist, Annahmen zu machen, die der Erfahrung widersprechen, und auf die ich weiter unten zurückkommen will.

Hr. Ballo hätte sich doch mit leichter Mühe allen Zweifeln enthoben, wenn er nur zunächst meine Abhandlung genauer durchgelesen hätte. Er hätte die Angabe gefunden, dass es ohne Mühe gelingt, starren Schwefelkohlenstoff mit Hülfe von absolut wasserfreiem Aether und der Carré'schen Luftpumpe in beliebigen Quantitäten darzustellen, und dass, wenn man absolut reinen und trockenen Schwefelkohlenstoff allein in einem geräumigen Vacuum plötzlich verdampft, derselbe theilweise erstarrt. Ich begreife also nicht, wie Hr. Ballo sich lieber entschloss, die gewagtesten Hypothesen aufzustellen, als einfache, verbürgte Thatsachen anzuerkennen. Hr. Ballo glaubt, dass Schwefelkohlenstoff, der sich mit Wasser absolut nicht mischt,

plötzlich beim Verdampfen sich mit grösster Leichtigkeit mit demselben verbindet, während er zugleich selbst eingesteht, dass es ihm nicht gelingen konnte, diese muthmassliche Verbindung durch Zusammenschütteln von Schwefelkohlenstoff mit Wasser bei niedriger Temperatur darzustellen. Hr. Ballo kann sich ferner eine Verbindung von wasserfreier Sulfokohlensäure mit einem Molecül Krystallwasser vorstellen, mit der Formel $CS_2 + H_2O$. Er bezeichnet auch die bekannte Verbindung des Schwefelsäurehydrates mit einem Molecül Krystallwasser als zweites Hydrat der Schwefelsäure, und muss daher consequenter Weise den gewöhnlichen Alaun als vierundzwanzigstes Hydrat und das wasserhaltige Chlorbarium als zweites Hydrat der betreffenden Salze bezeichnen, indem das Erstere 24 Molecüle Krystallwasser, das Letztere aber 2 derselben besitzt.

Hr. Ballo sieht es ein, dass ein Körper, der abwechselnd bald 17, bald 23, bald 37% Wassergehalt aufweist, unmöglich eine Verbindung nach constanten Verhältnissen sein kann, und fügt hinzu, dass dieser Umstand nicht einmal Garantie bietet, ob zur Bildung des starren Schwefelkohlenstoffes die Gegenwart von Wasser nöthig sei oder nicht. Er wollte nun diese Frage experimentell prüfen. Zunächst bedeckt Hr. Ballo eine gewisse Menge Schwefelkohlenstoff mit absolutem Alkohol (Alkohol von 95% genüge, meint Ballo), stellt seiner Ansicht nach auf diese Weise einen „Absolut trockenen Raum" her, bläst einen Luftstrom darauf, und wundert sich, wie in der —11.5 grädigen Flüssigkeit kein starrer Schwefelkohlenstoff sich ausscheidet, der bei —12 bis —13 erst schmilzt, abgesehen davon, dass die Decke des viel schwieriger verdampfenden Alkohols die rasche Verdampfung des Schwefelkohlenstoffes hindert, gesteht aber, dass an jenen Stellen des Thermometers, welche von der Flüssigkeit nicht berührt wurden, sich schneeiges Kohlensulfid ansetzte. Ich mache Hrn. Ballo darauf aufmerksam, dass er selbst mit noch schwächerem Alkohol oder mit einer Decke von reinem Wasser keinen starren Schwefelkohlenstoff bekommen hätte. Zu seinem zweiten Versuch nimmt Hr. Ballo 1—2 CC Schwefelsäure, 10—15 CC. Schwefelkohlenstoff, und leitet nun einen feuchten Luftstrom darauf, und wiederum bildet sich zu seinem grossen Erstaunen kein starres Sulfid; die Flüssigkeit zeigte —9° Hr. Ballo vergass also abermals, dass in der 9grädigen Flüssigkeit kein Schwefelkohlenstoff, der bei —12 schmilzt, sich bilden kann; auch vergisst er, dass die Schwefelsäure sich durch Wasseraufnahme bedeutend erwärmt. Hätte Hr. Ballo einen trockenen Strom von Luft auf das Gemenge von Schwefelsäure und Sulfid geleitet, und hätte er eine hinreichend grosse Quantität von Schwefelkohlenstoff verdampft, um die Temperatur der Gefässe und der Unterlagen auf mindestens —17 bis —18° abzukühlen, so hätte er die Freude gehabt, grosse Quantitäten von starrem Schwefelkohlenstoff entstehen zu

sehen. Hätte er hingegen ein die Wärme gut leitendes, metallenes Schälchen zum Verdampfen benutzt, so würde er weder mit trockner, noch mit feuchter Luft und ganz ohne Schwefelsäure starres Sulfid erhalten haben.

Aus diesen entscheidenden Experimenten zieht nun Hr. Ballo seine Schlüsse, indem er sagt: „der freudig begrüsste starre Schwefelkohlenstoff muss hiernach noch immer unbekannt bleiben. Was aber das sogenannte Schwefelkohlenstoffhydrat anbelangt, so bin ich eher geneigt, es als eine erstarrte Lösung des flüssigen Schwefelkohlenstoffes in Wasser, oder umgekehrt des Wassers in Schwefelkohlenstoff anzusehen."

Also Hr. Ballo meint, der Schwefelkohlenstoff, der absolut unlöslich im Wasser ist — erstarre — und löst sich in starrem Wasser wieder auf oder umgekehrt. Die Beurtheilung dieses Ausspruches überlasse ich der unparteiischen Kritik meiner Fachgenossen, und ich kann beruhigt meine Berichtigung mit der Bemerkung schliessen, dass, wenn je etwas dazu beitrug, jeden Zweifel über die Natur des von mir entdeckten starren Schwefelkohlenstoffes zu verscheuchen, dies die citirte Abhandlung Ballo's im vollsten Maasse thut. —

Ofen, den 16. Februar 1871.

---

57. Julius Thomsen: Ueber das Avogadro'sche Gesetz.

(Eingegangen am 23. Febr., verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Nur noch ein paar Worte bezüglich des Avogadro'schen Gesetzes. Hr. Alex. Naumann hat in diesen Berichten II. 690 und Ann. Ch. Pharm. Suppl. VII. 339 versucht, das Avogadro'sche Gesetz aus der mechanischen Gastheorie abzuleiten.

In der ersten Mittheilung stützt er sich einzig und allein auf die Unveränderlichkeit der Temperatur und des Druckes beim Mischen von Gasen mit gleicher Temperatur und gleichem Druck. Auf die Schwäche dieses Arguments durch eine briefliche Mittheilung des Hr. Lothar Meyer aufmerksam gemacht, zieht Hr. N. in der zweiten citirten Mittheilung die Diffusionsverhältnisse gemischter Gase als fernere Stütze hervor. Keine anderen Argumente befinden sich in genannten zwei Mittheilungen, und Hr. N. zieht daraus den Schluss: dass die (mittlere) lebendige Kraft der Bewegung der einzelnen Molecüle verschiedener Gase bei derselben Temperatur gleich gross sein muss.

In diesen Berichten III. 828 habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass die Argumente ungenügend sind, um einen Beweis zu liefern. Hr. N. hat dennoch in diesen Berichten III. 862 ohne weitere Beweisführung die Hinlänglichkeit seiner beiden Argumente behauptet. Ich

wurde deshalb genöthigt, in diesen Berichten pag. 949 auf mathematische Art zu beweisen, dass Hrn. Naumann's Argumente nicht zu dem von ihm gemachten Schluss führen. Damit wurde der Streit aber noch nicht beendet.

Hr. N. kommt IV. 22 mit einer Erwiderung, in welcher er, ohne irgend einen Fehler in meiner Beweisführung nachweisen zu können, dennoch mein Urtheil nicht anerkennen will. Er sagt, ich habe „zur ferneren Behauptung der Unzulänglichkeit seiner Beweisführung einen nur auf einen besonderen Fall sich beschränkenden Satz, der die Richtigkeit seiner Ableitung nicht berührt, als ganz allgemein gültig behandelt und eine nähere Ausführung seiner Erwiderung ganz mit Stillschweigen übergangen."

Was Hr. N. hier einen besonderen Fall nennt, der die Richtigkeit seiner Ableitung nicht berührt, ist aber das einzige Argument, worauf er seine Beweisführung in der ersten Abhandlung (Berichte II. 690) stützt; seine ersten 8 Formeln sind schon längst bekannte Ausdrücke und enthalten nichts Neues; die Formel 9 ist das eigentliche Resultat seiner Entwickelung; diese Formel ist aber unrichtig abgeleitet. Ich habe, die Annahme des Hrn. N. vorläufig acceptirend, bewiesen, dass die Unveränderlichkeit der Temperatur nicht zu diesem Schlusse führen kann. In der Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII. erschienenen Abhandlung zieht Hr. N. noch ein einziges Argument heran, die Diffusionserscheinungen der gemischten Gase; aber sonst nichts Neues. Ich habe gezeigt, dass diese sich erklären lassen, selbst wenn man annimmt, dass die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle für verschiedene Gase ungleich gross sei, und die Molecüle, der Naumann'schen Hypothese entsprechend, beim Mischen gleiche lebendige Kraft durch gegenseitige Vertheilung annehmen. Hr. N. benennt meine Erklärung unhaltbar; aber den Beweis der Unhaltbarkeit giebt er nicht.

Hr. N. sagt ferner, ich habe eine nähere Ausführung seiner Erwiderung ganz mit Stillschweigen übergangen. Diese „nähere Ausführung" betrifft aber nicht die beiden citirten Argumente, auf welche Hr. N. seine Beweisführung gestützt hat; denn er schreibt p. 865: „Uebrigens lassen sich zum Ueberfluss noch andere Gründe beibringen, die beim Mischen gleich temperirter Gase eine bleibende Uebertragung von lebendiger Kraft der Molecularbewegung von einem Gase auf das andere ausschliessen." Dieses zeigt aber eben die Schwäche der Beweisführung des Hrn. N.; denn wären die von ihm benutzten zwei Argumente oder nur das eine derselben derartig, dass sich daraus ein Beweis bezüglich der vorliegenden Frage exact durchführen liesse, dann wäre die Entwickelung der „übrigens zum Ueberfluss" existirenden Gründe ein „zwar überflüssiges aber doch harmloses Vergnügen," wie Hr. N. meine mathematische Beweisführung über die Unhaltbar-

keit seiner Argumente benennt. Wenn aber Hr. N. seine Argumente als ungenügend für die Beweisführung betrachtet und andere Argumente herbeiholen muss, dann ist der Streit vorläufig beendet; denn Hr. N. ist dann mit mir darin einverstanden, dass er in den beiden citirten Abhandlungen nicht bewiesen hat, was er beweisen wollte: die Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes aus der mechanischen Gastheorie. Wenn Hr. N. dieses erkennt und dann aus dem Ueberfluss von Gründen einen einzigen herausholt, und scharf und logisch darauf die gesuchte Beweisführung stützt, dann werde auch ich das Avogadro'sche Gesetz als bewiesen betrachten; bis dahin aber bleibt das Avogadro'sche Gesetz eine Hypothese.

Hr. Lothar Meyer hat in diesen Berichten IV. 25 sich auch dafür erklärt, dass das Avogadro'sche Gesetz nicht von Hrn. Naumann aus der mechanischen Gastheorie abgeleitet worden ist, warnt aber gleichzeitig vor der Annahme der von Hrn. N. gemachten und von mir in den genannten Mittheilungen benutzten Hypothese, dass alle Theilchen eines gemischten Gases gleiche lebendige Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung besitzen oder gleich nach der Mischung erhalten müssen. Es ist aber nicht der Fall, dass ich diese Hypothese als berechtigt anerkenne; ich habe sie nur benutzt, um, auf denselben Voraussetzungen wie Hr. N. fussend, die Unhaltbarkeit seines Schlusses zu zeigen. Auf Seite 952, Z. 17, wo ich die Hypothese benutze, sage ich ausdrücklich: denn, wie Hr. N. bemerkt, müssen alle Molecüle eines gemischten Gases dieselbe lebendige Kraft besitzen. In dieser Beziehung ist demnach keine Differenz zwischen Hr. L. Meyer und mir. Wenn aber derselbe der Meinung ist, dass, wenn man diese Hypothese als richtig annimmt, man aus ihr als nothwendige oder doch schwer zu umgehende Folgerung das Avogadro'sche Gesetz herleiten kann, so muss ich doch darauf bestehen, dass, wenn es auch wahrscheinlich ist, dass der Beweis geführt werden wird, er doch bis jezt noch nicht geführt worden ist.

Auf die von mir aufgestellte Hypothese zur Erklärung der Diffusionserscheinungen der gemischten Gase lege ich kein besonderes Gewicht; wie Jedermann aus meiner Mittheilung sehen wird, ist sie nur aufgestellt, um zu zeigen, dass die Diffusionserscheinungen sich erklären lassen, ohne dass man die Avogadro'sche Hypothese zu acceptiren nöthig hat. Man mag die Hypothese unnatürlich nennen oder nicht; sie erklärt doch vollständig die Diffesion und die Ausströmung der gemischten Gase, selbst wenn man die Naumann'sche Hypothese als richtig betrachtet. Dass nach meiner Hypothese in dem gemeinschaftlichen Raume die Gase mit höchst verschiedener Temperatur zugegen sein müssten, ist eigentlich nur ein Wortspiel; denn wie wird anders die Temperatur gemessen als durch den Druck der Gase und ihre Reaction auf die sie berührenden Körper, z. B. das Thermometer?

und in beiden Fällen bestätigt die Hypothese die Erfahrung. Ich glaube, dass auch in dieser Beziehung keine Differenz zwischen Hrn. Lothar Meyer und mir besteht.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Februar 1871.

---

58. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Schwefelstickstoffsäuren (Sulfoxyazosäuren).

(Eingegangen am 25. Febr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Nachdem von Ihrem Herrn Correspondenten über die Chemie auf der Innsbrucker Naturforscherversammlung in diesen Berichten II. S. 607 der erste Theil meiner Untersuchungen über die sogenannten Schwefelstickstoffkörper bereits kurz mitgetheilt ist, so scheint es mir nicht ungeeignet, daran anknüpfend, Ihnen ein gedrängtes Referat über meine weiteren Untersuchungen dieses interessanten Gegenstandes vorzulegen.

Zunächst unterscheide ich neben den Sulfammonsäuren, wie ich die Säuren der in meiner früheren Arbeit beschriebenen Schwefelstickstoffsalze bezeichnet habe, eine zweite Klasse von Säuren, die ich entsprechend ihrer Zusammensetzung Sulfoxyazosäuren nenne, da in ihnen entschieden der Stickstoff noch theilweise mit Sauerstoff direkt verbunden ist. Von hierher gehörigen Verbindungen habe ich bis jetzt die folgenden 4 Salze genauer untersucht:

1) Disulfhydroxyazosaures Kali: $(NOH)\,2\,(SO_3\,K) + 2\,H_2\,O$. Es bildet harte, durchsichtige, glänzende, farblose Krystalle von oft ¼ Zoll Länge, die als sehr stark verlängerte Octaëder, jedoch meist mit abgerundeten stumpfen Winkeln erscheinen, so dass ihre Form auf's Lebhafteste an die Form von Wetzsteinen erinnert. In kaltem Wasser ist das Salz so gut wie unlöslich, im warmen Wasser dagegen löst es sich in ziemlicher Menge. Beim Erwärmen seiner Lösung über 60° C. erfolgt schnell Zersetzung, indem saures schwefelsaures Kali und ein neues Schwefelstickstoffsalz gebildet wird; demselben Zerfall ist die Verbindung auch im festen, krystallisirten Zustande ungemein ausgesetzt, und namentlich wenn die Krystalle ganz rein, besonders von jeder Spur anhaftenden Kali's frei sind, kann man sie in der Regel selbst im luftleeren Raum nicht länger als 2—3 Stunden aufbewahren, ohne dass sie zu einer undurchsichtigen, sauren Masse zerfallen. Interessant ist, dass durch Gegenwart von Kalihydrat ihre Beständigkeit erhöht wird, dass man z. B. nach Zusatz von Kali ihre wässrige Lösung längere Zeit ohne Zersetzung kochen kann. Zusatz von einem Tropfen freier Säure bewirkt dagegen, selbst in ganz verdünnten, kalten Lösungen, augenblicklich den Zer-

fall. Beim Erhitzen der lufttrocknen Krystalle erfolgt, besonders bei raschem Steigen der Temperatur, schon zwischen 80—90° C. in der Regel plötzliche Zersetzung, die unter Ausgabe saurer Dämpfe verpuffungsartig auftritt. Durch Glühen mit Basen wird nur $\frac{1}{3}$ des Stickstoffgehaltes in Form von Ammoniak erhalten, genau nach der Gleichung:

$$K_2 NHS_2 O_7 + K_2 O = 2 (K_2 SO_4) + NH.$$

2) Sulfazotinsaures Kali: $(NH . NO_2 K) . 4 (SO_3 K) = K_5 N_2 HS_4 O_{14}$ krystallisirt in farblosen, durchsichtigen rhombischen Tafeln, die sich beim Erkalten concentrirter, heisser Lösungen gern zu treppenartigen Aggregaten aneinander lagern. Sie enthalten kein Krystallwasser und können bis über 120° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Beim längeren Aufbewahren (nach 5—6 Wochen) verlieren sie ihre Durchsichtigkeit und zerfallen dann allmälig unter Annahme saurer Reaction. In kochendem Wasser unzersetzt löslich mit stark alkalischer Reaction, können sie sieben bis achtmal umkrystallisirt werden, ohne sich zu zersetzen. Nur nimmt beim längeren Behandeln mit heissem Wasser ihr Kaligehalt etwas (1—1.5%) ab. Beim Erhitzen über 150° C. und ebenso beim Zusammenkommen mit concentrirten Säuren entwickeln sie Stickoxyd. — Durch Destillation mit Natronkalk wird nur $\frac{1}{3}$ des Stickstoffs als Ammoniak erhalten!

$$K_5 N_2 HS_4 O_{14} + 3 KHO = 4 (K_2 SO_4) + H_2 O + N_2 H_2.$$

Verdünnte Säuren zersetzen die Krystalle und ihre wässrige Lösung schnell unter Bildung von Schwefelsäure.

Behandelt man die wässrige Lösung des sulfazotinsauren Kali's mit Oxydationsmitteln, wie Bleisuperoxyd oder Silberoxyd, bei mässiger Wärme (40—50° C), so färbt sie sich intensiv blau, indem eine neue Sulfoxyazosäure entstanden ist, nämlich:

3) Oxysulfozotinsaures Kali: $(N_2 O_2) . 4 (SO_3 K = K_4 N_2 S_4 O_{14}$.

$$K_5 N_2 HS_4 O_{14} + O = KHO + K_4 N_2 S_4 O_{14}.$$

Aus der violett-blauen Lösung krystallisirt das Salz wasserfrei in intensiv gelbgefärbten Krystallnadeln. Dieses Salz ist ungemein unbeständig. Beim Erwärmen, auf Zusatz eines Tropfens freier Säure, beim Hineinfallen von Staub etc. verliert die blaue Lösung ihre Färbung; ebenso zersetzen sich die gelben Krystalle sehr leicht, oft ohne dass sich ein specieller Grund dafür auffinden lässt; dabei entwickeln sich Gase, unter denen jedenfalls Stickoxyd sich befindet. Natürlich erfolgt die gleiche Zersetzung beim Erhitzen der Krystalle. Mit Natronkalk entwickeln die Krystalle beim Glühen stets Ammoniak, obgleich man das nicht erwarten sollte, denn:

$$K_4 N_2 S_4 O_{14} + 4 (KHO) = 4 (K_2 SO_4) + 2 (H_2 O) + N_2$$

und zwar wird gerade $\frac{1}{3}$ des Stickstoffgehaltes als Ammoniak

entbunden. Bei allen diesen Zersetzungen entsteht zunächst aus dem oxysulfazotinsaurem Kali ein neues Schwefelstickstoffsalz, wobei $\frac{1}{4}$ des Schwefelgehaltes als schwefelsaures Kali und die Hälfte des Stickstoffs, je nach der Natur der Reaction, wie es scheint, in verschiedener Form austritt. Und damit erklärt sich denn nun auch diese scheinbare Anomalie der Ammoniakentwicklung beim Glühen mit Kali. Das so entstehende Salz nenne ich entsprechend seiner Zusammensetzung:

4) Trisulfoxyazosaures Kali $(NO) . 3 (SO_3 K) + H_2 O = K_3 NS_3 O_{10} + H_2 O$.

Seine Bildung erfolgt, von genauerer Angabe der entstehenden Stickstoffverbindungen abgesehen, nach der Gleichung:

$$2 (K_4 N_2 S_4 O_{14}) + H_2 O = 2 (KHSO_4) + 2 (K_3 NS_3 O_{10}) + N_2 O.$$

Dieses Salz krystallisirt in glänzenden, durchsichtigen, farblosen, meist sehr regelmässig ausgebildeten rhombischen Tafeln, die 1 Molecül Krystallwasser, das bei 100° C. leicht entweicht, enthalten. Das Salz gehört zu den beständigeren Schwefelstickstoffverbindungen, löst sich in kochendem Wasser unverändert und kann daraus öfters umkrystallisirt werden. Beim Glühen mit Kali tritt genau $\frac{1}{3}$ seines Stickstoffgehaltes als Ammoniak auf, entsprechend der Gleichung:

$$K_3 NS_3 O_{10} + 3 (K HO) = 3 (K_2 SO_4) + H_2 O + NH.$$

Das Speciellere über die Darstellungsweise, namentlich der beiden ersteren Sulfoxyazosalze anzugeben, würde mich hier zu viel zu langen Auslassungen führen, und ich muss dafür auf meine ausführliche Abhandlung, die im Märzheft der Ann. Ch. Pharm. erscheinen wird, verweisen. Nur das Eine möchte ich hervorheben, dass diese Sulfoxyazoverbindungen sicher nicht direkt bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf salpetrigsaures Kali sich bilden, sondern dass ihnen ganz gewiss eine ganze Reihe von andern Salzen vorausgeht. Derartige primäre Produkte habe ich bis jetzt leider noch nicht genauer studiren können, weil immer nur Gemenge derselben entstehen und aus diesen Gemengen die einzelnen Salze zu isoliren nicht gelingt, da sie sich schon beim Behandeln mit kaltem Wasser verändern. Uebrigens ist es mir wenigstens gelungen, für 2 derartige Gemenge primärer Produkte die Bildungsbedingungen genau zu fixiren, und aus diesen eben sind die oben beschriebenen Salze dargestellt.

Im Allgemeinen ferner glaube ich, dass nach den vorliegenden Thatsachen die Erklärung für die gegenseitige Einwirkung der schwefligen Säure auf salpetrigsaures Kali keine Schwierigkeiten mehr bieten kann. Es ist eben ein einfacher Reduktionsprocess der salpetrigen Säure, nur dass dabei nicht Ammoniak gebildet wird, sondern ehe die Reduktion so weit gegangen ist, das mehr oder weniger reducirte Produkt aus der salpetrigen Säure mit den durch Oxy-

dation aus der schwefligen Säure entstandenen Gruppen (SO_2K) in Verbindung tritt. So sind also die Sulfoxyazosäuren Vorstufen der Sulfammonsäure und man kann sie in der That, wie ich nachgewiesen habe, durch weitere Reduktion mit schwefliger Säure (wahrscheinlich auch noch auf anderen Wegen) in die letztere überführen. Die zuerst entstehenden Verbindungen, die ich noch nicht isoliren konnte, sind dann nach diesem Gedankengang Vorstufen der Sulfoxyazosäuren, in welchen die Stickstoffgruppe gewissermassen noch der salpetrigen Säure näher steht, als in den letzteren. Allein ich glaube, dass für diese interessanten Reactionen zwischen salpetriger und schwefliger Säure doch nicht allein der Reductionsvorgang in Betracht zu ziehen ist, sondern dass auch, wie ich schon früher hervorhob, die Valenzbeziehungen resp. der Valenzwechsel wenigstens des Stickstoffs in Betracht gezogen werden muss. Damit allerdings gelangen wir zu einem heiklen Punkt, zu der Valenzfrage des Stickstoffs selbst, die in neuerer Zeit, wie es scheint, als eine Art *noli me tangere* mehr und mehr umgangen zu werden pflegt. Ich will gestehen, dass ich mich mit der Ansicht von der wechselnden Valenz des Stickstoffs selbst erst seit meinen genaueren Studien über die Schwefelstickstoffkörper befreundet habe, für deren Auffassung mir die Annahme von fünfwerthigem Stickstoff geradezu absolut nothwendig erscheint. Wenn ich mich also für den Stickstoff als einen Anhänger der Lehre von der wechselnden Valenz bekenne, so muss ich jedoch ausdrücklich hinzufügen, dass ich damit durchaus nicht die Berechtigung, diese Annahme der wechselnden Valenz auf alle Elemente auszudehnen, anerkenne, dass ich für den Kohlenstoff z. B. die Annahme der Zweiwerthigkeit seines Atomes als ebenso unbewiesen wie unnöthig entschieden verwerfe. Jedoch ich verliere mich beinahe in meinem eigentlichen Thema fern liegende Erörterungen. Meine Absicht war nur, zu zeigen, wie ich mir die Introduction, wenn ich so sagen darf, zu dem Process zwischen salpetriger und schwefliger Säure, also zur Bildung der verschiedenen Klassen von Schwefelstickstoffkörpern denke. Wie die salpetrigsauren Salze bekanntlich grosse Neigung haben, durch Sauerstoffaufnahme in salpetersaure überzugehen, also ihren dreiwerthigen Stickstoff in fünfwerthigen umsetzen, so kann demselben Streben beim Einleiten von schwefliger Säure in Lösungen salpetrigsaurer Salze Genüge geleistet werden, zunächst durch Addition der Gruppe (SO_2). So erscheinen mir die in den folgenden Gleichungen ausgedrückten Vorgänge in vieler Hinsicht als analog:

$$NO_2K + O = NO_3K,$$
$$NO_2K + SO_2 = SO_2 . NO_2K.$$

Und ich halte es sicher für keine gewagte Hypothese, eine solche

Schwefelstickstoffverbindung unter den zuerst sich bildenden Producten der Reaction von schwefliger Säure auf salpetrigsaures Kali zu vermuthen. Unter günstigen Bedingungen lässt sich dieses Salz vielleicht ganz leicht isoliren. In den Versuchen, wie ich sie bis jetzt ausgeführt habe, nämlich bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Kalihydrat, wird ein solcher Körper natürlich nicht lange bestehen können, sondern es wird das freie Kali einwirken, und da gleichzeitig neue Mengen schwefliger Säure eingeleitet werden, so wird sich auch von dieser vielleicht zunächst ein weiteres Molecül betheiligen, dann könnte sich die folgende Gleichung realisiren:

$$SO_2 . NO_2K + SO_2 + 2\,KHO = (NO_2K) . 2\,(SO_3K) + H_2.$$

Mit dieser intermediären Wasserstoffentwickelung wäre nun in der That die directe Einleitung zum Reductionsprocess gegeben; den Wasserstoff selbst kann man sich dann weiter in den verschiedensten Weisen, entweder auf das neugebildete Salz, oder auf die ihm vorhergehende Verbindung ($SO_2 . NO_2K$), oder endlich auf salpetrigsaures Kali, mit oder ohne gleichzeitige Mitwirkung neuer schwefliger Säure, wirkend denken. Man wird sich wahrscheinlich mit den combinirtesten Annahmen nicht leicht ein complicirteres Bild von diesen Vorgängen machen, als es in der Wirklichkeit denselben entspricht.

Trotz der Mühe, die ich mir gegeben habe, die vorstehende Mittheilung möglichst kurz zusammenzudrängen, fürchte ich fast, die Grenze des den einzelnen Mittheilungen in diesen Berichten gestatteten Raumes beinahe überschritten zu haben. Ich ziehe es daher vor, meinen weiteren Bericht über eine dritte Klasse von Schwefelstickstoffkörpern für eine spätere Sitzung unserer Gesellschaft zu verschieben.

Freiburg i. B., 23. Februar 1871.

---

59. A. Fleischer: Ueber die isomere Modification des Schwefelcyankaliums.

(Vorläufige Mittheilung; eingegangen am 1. März.)

Wenn schon durch die Theorie eine isomere Modification des Sulfocyankaliums prognosticirt wurde, so konnte die Existenz dieser Verbindung durch die classischen Untersuchungen Prof. Hofmann's „über die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffsäure“ geradezu als sicher betrachtet werden.

Trotzdem gelang es bekanntlich bis jetzt nicht, diese Verbindung darzustellen. Ich bin nun in der angenehmen Lage, diese Lücke ausfüllen zu können, indem ich in Folgendem in kurzen Zügen die Haupteigenschaften dieses interessanten Körpers mittheile.

So unvollständig auch diese Mittheilung ist, will ich mir doch dadurch hauptsächlich die Priorität so wie den Gang meiner Arbeiten gegen eventuelle in dieser Richtung zu machende Versuche gewahrt wissen.

Bei der Gewinnung des Kohlenoxysulfids bildet sich bekanntlich ziemlich viel Persulfocyansäure. Auf Anregung des Hrn. Prof. v. Thann machte ich nun Versuche, diese Substanz in Sulfocyankalium umzuwandeln, so wie auch um gleichzeitig über die rationelle Constitution desselben Aufschluss zu bekommen. Meine Untersuchungen haben nun bis jetzt schon betreffs der ersteren Aufgabe, wie ich zeigen werde, positive Resultate gegeben.

Bei der Behandlung der Persulfocyansäure mit alkoholischer Kalilauge erhielt ich obengedachte isomere Modification des Schwefelcyankaliums, die ich Isoschwefelcyankalium nennen möchte.

So wie ich es bei dieser Reaction bekam, stellt es eine körnige gelbliche Masse dar, welche bis zur weissen Farbe mit sehr starkem Weingeist kochend gereinigt wurde; es zeigt immerhin einen schwachen Stich in's Gelbliche. Hinlängliche Zeit über Schwefelsäure getrocknet ist es frei von anhängendem Wasser, welches aber, wie es scheint, ziemlich hartnäckig haftet.

Die Analyse dieses Körpers, welcher, nebenbei bemerkt, auf diesem Wege ganz rein sehr schwer zu erhalten ist, hat folgende Resultate ergeben:

0,2817 Gr. Substanz gaben	0,2484 Gr. K_2SO_4	entspr.	39,59 % K.	Theoretisch berechnet 40,27 %.
0,2998 „ „ „	0,2254 „ KCl	„	39,42 „	
andere Bereitung:				
0,3166 Gr. Substanz gaben	0,2450 Gr. KCl	entspr.	40,58 % K.	
0,1328 „ „ „	0,1020 „ „	„	40,28 „	
0,3752 „ „ „	0,2886 „ „	„	40,34 „	
0,3978 „ „ „	0,3044 „ „	„	40,11 „	

Die Stickstoff-Bestimmungen wurden nach der Varrentrapp-Will'schen Methode gemacht.

0,5148 Gr. Subst. br. 4,91 CC. norm. HCl	entspr.	13,35 % N.	Theoret. 14,43 %.
0,4318 „ „ „ 4,22 „ „ „ „		13,68 „	

Die Schwefelbestimmungen geschahen theils durch Oxydation mit starker Salpetersäure in offenen Gefässen, theils nach Carius'scher Methode, theils durch Schmelzen mit Salpeter und kohlensaurem Natron:

0,7063 Gr. Subst. gab. (in offen. Gef.)	1,6112 Gr. $BaSO_4$	=31,32 % S	Theoret. 32,98 %.
0,1989 „ „ (Carius's Methode)	0,4648 „ „	=32,09 „	
0,4623 „ (Schm. v. KNO_3+Na_2CO_3)	1,0864 „ „	=32,25 „	

Es scheint, dass ein kleiner Antheil des Schwefels besonders bei den ersten Methoden nicht oxydirt wurde.

Kohlenstoff-Bestimmungen habe ich bis jetzt noch nicht gemacht.

Der neue Körper ist in Wasser sehr leicht und unter Kälte-Erzeugung löslich, ist in starkem Alkohol fast unlöslich, in sehr schwachem

Alkohol löslich. Unter gewissen Umständen bekam ich ihn aus der alkoholischen Lösung in Krystallen, wo er dann sehr kleine Nadeln darstellt, die zu kleinen Bündeln vereinigt sind.

Wenn man die wässerige Lösung längere Zeit, mehrere Wochen, in einem warmen Raume über Schwefelsäure stehen lässt. so krystallisirt der Körper in sehr harten, Wasser enthaltenden Krystallen, die ich aber wohl ausgebildet bis jetzt noch nicht erhielt. Eine Analyse dieses Körpers gab folgende Resultate:

	gefunden:	berechnet:
K	36,92	36,79
C	—	—
S	30,55	30,18
N	13,37	13,20
H_2O	8,40	8,49.

Diese Resultate stimmen mit der Formel $2\,KCSN + H_2O$.

Durch Säuren erleidet dieser Körper eine Zersetzung, die ich noch nicht genau studirt habe. Aus concentrirteren Lösungen wird nämlich durch verdünnte Säuren sogleich, aus verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit ein gelber Körper abgeschieden. Das Salz selbst, in trockenem Zustande, verwandelt sich durch Säuren in jenen gelben Körper, ohne bemerkbare Gasentwickelung.

Die Reactionen, die das Isosulfocyankalium mit Salzen der schweren Metalle giebt, unterscheiden sich ebenfalls wesentlich von denen des Sulfocyankaliums.

Einige der bemerkenswerthesten Reactionen des Isosulfocyankaliums will ich hier in Parallele mit denen des Sulfocyankaliums kurz mittheilen. Sämmtliche Reactionen wurden mit wässerigen Lösungen beider Salze gemacht.

Höchst interessant sind die Reactionen mit Eisenchlorid.

Sulfocyankalium giebt bekanntlich die charakteristische intensivrothe Färbung — anders aber das Isosulfocyankalium; selbes giebt in neutraler Lösung mit einem Tropfen Eisenchlorid eine braune Färbung, die bei weiterem Zusatze von Eisenchlorid oder heftigem Schütteln verschwindet.

Bei längerem Stehen scheidet sich aus dieser Flüssigkeit ein gelber pulveriger Körper, manchmal auch eigenthümlich krystallinisch aus.

In saurer Lösung entsteht durch Eisenchlorid keine Färbung oder Niederschlag. Nach längerem Stehen aber, so wie auch beim Kochen gleich, färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth und es scheidet sich auch jener gelbe Körper gleichzeitig aus.

Salpetersaures Silber giebt mit Sulfocyankalium einen weissen, in Ammoniak löslichen Niederschlag; mit Isosulfocyankalium einen hellgelben, in Ammoniak kaum löslichen Niederschlag. Die

Analyse dieses gelben Silbersalzes, welches sich bei längerem Stehen tief grün färbt, gab:

I. Ag 64,44 pCt. } theoret. Ag 65,05 pCt.
II. Ag 65,00 „ }

Basisch essigsaures Blei giebt mit Sulfocyankalium einen weissen voluminösen Niederschlag; mit Isosulfocyankalium einen gelben Niederschlag.

Schwefelsaures Kupfer giebt mit Sulfocyankalium einen schwarzen pulverigen Niederschlag, mit Isosulfocyankalium einen grünlich gelben.

Schwefelsaures Kobalt giebt mit Sulfocyankalium eine rosenrothe Färbung, mit Isosulfocyankalium einen braungrünen Niederschlag.

Schwefelsaures Nickel giebt mit Sulfocyankalium eine grünliche Färbung, mit Isosulfocyankalium einen röthlichen Niederschlag.

Schwefelsaures Cadmium giebt mit Sulfocyankalium keine Reaction, mit Isosulfocyankalium einen weissgelbwerdenden Niederschlag.

Zinnchlorür giebt mit Sulfocyankalium keine Reaction, mit Isosulfocyankalium einen tief gelben, voluminösen Niederschlag.

Quecksilberchlorid giebt mit Sulfocyankalium keine Reaction, mit Isosulfocyankalium einen weissen, voluminösen Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt mit Sulfocyankalium einen grauen Niederschlag, mit Isosulfocyankalium einen schwarzen Niederschlag.

Ich will noch kurz die Bedingungen zeigen, unter denen sich der neue Köper in das Schwefelcyankalium umwandelt.

Wird die wässerige oder schwach alkoholische Lösung des Oefteren im Wasserbade eingedampft, so wird ein beträchtlicher Theil des Isosulfocyankalium in das gewöhnliche Sulfocyankalium umgewandelt, doch nicht das Ganze. Ich habe so bei meinen Arbeiten mehrere Gramm Schwefelcyankalium gewonnen.

Wird aber der neue Körper geschmolzen, so verwandelt er sich vollkommen in das Schwefelcyankalium.

Die Kalium- und Silberverbindungen habe ich mit Jodäthyl längere Zeit stehen gelassen, wobei ich einen entschieden dem Senföle ähnlichen Geruch beobachtete.

Die alkoholische Lösung der Persulfocyansäure gab ferner mit salpetersaurem Silber einen sehr constanten gelben Niederschlag, mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag; mit Quecksilberoxyd gekocht, schied sich beim Erkalten ein schön krystallisirter Körper, ein Quecksilbersalz, aus; mit Jod bekam ich ebenfalls sehr schöne, eigenthümlich goldglänzende Krystalle.

Schliesslich will ich noch mittheilen, dass ich das Pseudoschwefel-

cyan, diesen so wenig reactionsfähigen Körper mit alkoholischer Kalilauge und Ammoniak behandelte, wodurch es augenscheinlich angegriffen wurde.

Mit der Untersuchung dieser Körper beschäftige ich mich gegenwärtig und werde die Resultate demnächst übersenden, indem ich mir zugleich das ausführliche Studium, so wie die Folgerungen aus diesen meinen Arbeiten vorbehalte.

Pest, Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Than.

---

60. C. Liebermann und C. Chojnacki: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Opiansäure.

(Vorgetr. von Hrn. Liebermann.)

Gelegentlich einer Untersuchung „über einige Bestandtheile des Opium" machte vor längerer Zeit Anderson auf eine Farbenreaktion aufmerksam, welche beim Erhitzen von Opiansäure mit concentrirter Schwefelsäure eintritt, und welche, wie sich derselbe Autor 1856 ausdrückt, einen wahren Farbstoff liefert, der mit Eisen- und Thonerdebeitzen alle Farben giebt, die man bei Anwendung von Krapp erhält. Obwohl Anderson, soviel bekannt geworden, keine weiteren Versuche zur Aufklärung des Farbstoffs anstellte, liess ihn doch die nahe Beziehung, welche zwischen der damals gebräuchlichen Formel des Alizarins $C_{10}H_6O_3$ und der der gut untersuchten Opiansäure $C_{10}H_{10}O_5$ zu bestehen schien, vermuthen, dass in der genannten Reaktion unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser aus der Opiansäure Alizarin gebildet würde.

Matthiessen und Foster wiesen Methoxylgruppen in der Opiansäure nach; die scheinbare Beziehung der erwähnten Formeln wurde dadurch viel unwahrscheinlicher, und es ist möglich, dass aus diesem Grunde Anderson die vorbehaltene Untersuchung des Farbstoffs nicht wieder aufgenommen hat. Die Reaktion selbst gerieth ziemlich in Vergessenheit. Erst Jaffé's Untersuchung der Rufigallussäure, wonach dieser Farbstoff durch Condensation zweier Gallussäuremoleküle entsteht und sich vom Anthracen ableitet, schien uns einiges Licht auch auf die in Frage stehende Reaktion zu werfen. Matthiessen und Foster hatten nämlich die Bildung einer Säure $C_7H_6O_4$, der Hypogallussäure, bei der Einwirkung von Jodwasserstoff oder Salzsäure auf Opiansäure beobachtet; wenn diese Reaktion auch bei Einwirkung der Schwefelsäure zunächst eintrat, so konnte die entstandene Säure bei einer Behandlung, welche der bei Darstellung von Rufigallussäure aus Gallussäure befolgten völlig gleicht, sich zu einem Anthracenfarbstoff $C_{14}H_8O_6$ $(=(C_7H_6O_4)_2 - 2H_2O)$ zusammenlagern.

In der Absicht eine Reihe schon bekannter Reaktionen zu studiren, in welchen unserer Meinung nach Anthracenabkömmlinge aus Ver-

bindungen der Benzolgruppe sich bilden, haben wir zunächst die Untersuchung des Farbstoffs aus der Opiansäure begonnen; wir theilen schon jetzt die ersten Anfänge derselben mit, um uns gegenüber den in England im Gange befindlichen Arbeiten über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkaloïde (u. A. auf Narcotin)*) die Fortsetzung unsrer voraussichtlich langwierigen Untersuchung zu sichern.

Zur Darstellung des Farbstoffs aus Opiansäure wird diese mit ihrem 30fachen Gewicht conc. Schwefelsäure im Sandbade bis auf 180° erhitzt, wobei die Flüssigkeit violettroth wird. Nach dem Erkalten in Wasser gegossen, lässt sie den unreinen Farbstoff als schwarze Flocken fallen. Durch mehrmaliges Lösen des abfiltrirten Niederschlags in Natronlauge, Filtriren und Fällen mit Säure erhält man ihn von gelbbrauner Farbe. Man löst mit Aether und erhält aus diesem den Farbstoff in gelbrothen Krusten, die man durch nochmalige Wiederholung des ganzen Verfahrens reinigt.

Bei der Destillation mit Zinkstaub gab dieser Farbstoff ein farbloses Sublimat, welches bisher nicht analysirt wurde, aber alle Reaktionen des Anthracens: die charakteristische Art des Sublimirens, die langen rothen Nadeln der Pikrinsäureverbindung, den Schmelzpunkt — in ausgezeichneter Weise zeigte.

Der Farbstoff löst sich in Kali mit der Farbe des Purpurins; von diesem wie vom Alizarin unterscheidet er sich durch die violettrothe Farbe seiner Lösung in conc. Schwefelsäure, welche dagegen der der Rufigallussäure vollständig gleicht. Doch löst sich diese mit blauer Farbe in Kali, und fällt an der Luft sehr schnell wieder aus dieser Lösung aus, was der neue Farbstoff nicht thut.

Mit Blei- und Barytlösungen erhält man farbige Niederschläge; die Beitzen werden mit Farben angefärbt, welche sich mehr den durch Rufigallussäure als durch Alizarin erzeugten nähern.

Bei der Sublimation verkohlt der grösste Theil des Farbstoffs, und man erhält nur wenig orangefarbene Flocken. Wir waren daher genöthigt, ihn im unsublimirten Zustande zu analysiren. Zwei Produkte getrennter Darstellung ergaben:

(I. bei 125°, II. bei 140° getrocknet)

	I.	II.	berechnet für $C_{14}H_8O_6$
C	62,2	62,6	61,7
H	4,1	3,8	3,0

Wir glauben daher, dass dem Farbstoff eine andre Zusammensetzung als $C_{14}H_8O_6$ zukommt, müssen jedoch die Entscheidung über unsere Ansicht der weiteren Untersuchung vorbehalten.

Aus Hypogallussäure haben wir durch Einwirkung der Schwefel-

*) Diese Berichte III. 128.

säure bisher keinen Farbstoff erhalten können. Dieselbe wird bei höherer Temperatur unter Gasentwickelung von der Schwefelsäure zerstört.

Neben der Erforschung des Farbstoffs haben wir uns mit der Aufklärung der Constitution der Opiansäure beschäftigt. Dieser kommt nach den zahlreichen Arbeiten verschiedener Chemiker die Formel

$$C_6H_2\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\\COH\\COOH\end{matrix}$$

zu. Wir haben gefunden, dass dieselbe beim Erhitzen mit Natronkalk ein schwer flüchtiges Oel liefert, das vollständig den Geruch des Methyläthers des Brenzkatechins besitzt. Im Rohr auf 200° mit ganz verdünnter Salzsäure erhitzt, liefert die Opiansäure unter Kohlensäureentwickelung mehrere gut krystallisirte einfachere Säuren.

Von den Reaktionen, welche auf die Bildung von Anthracen aus Benzolabkömmlingen hindeuten, und mit deren Bearbeitung wir beschäftigt sind, wollen wir hier nur den Farbstoff erwähnen, welchen Barth beim Verschmelzen der Sulfoxybenzoesäure zu Protokatechusäure als intermediäres Produkt erhielt.

---

61. R. A. Mees: Ueber das Avogadro'sche Gesetz.

(Eingegangen am 2. März.)

Hr. Naumann beklagt sich in seiner letzten Erwiederung Hrn. Thomsen gegenüber mit Recht (diese Berichte IV, S. 22 u. ff.), dass dieser in seinem Aufsatze einen der Gründe, welche Naumann zur Bestätigung seiner Meinung beigebracht hatte, ganz mit Stillschweigen übergangen hat.

Ich hatte daher von der Seite des Hrn. Naumann eine etwas ausführliche Besprechung der neuen Hypothese des Hrn. Thomsen erwartet; statt dessen macht Naumann nur ganz allgemeine, aber keine bestimmten Einwendungen gegen diese Hypothese, die gewiss zu ingeniös ist, als dass man sie nur gleich ohne nähere Argumente verwerfen könnte. Ich bin aber der Meinung, dass sich gegen diese Hypothese etwas sehr Bestimmtes einwenden lässt.

Nach Thomsen's Ansicht (diese Berichte III., S. 949 u. ff.) soll in einem Gemische von Gasen die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle im Innern des Raumes für alle Gase die gleiche sein, nur in der Nähe der Wände sollen die Molecüle jedes Gases die lebendige Kraft der ungemischten Gase besitzen. Allmälig, mit der Entfernung von der Wand, geht der eine Zustand in den andern über. In Berührung mit der Wand empfängt

jedes Molecül seine ursprüngliche Geschwindigkeit wieder, welche es vor dem Mischen besass, aber durch die Stösse der Molecüle verschiedener Art unter einander werden die lebendigen Kräfte aller Molecüle fortwährend wieder gleich gross. „Diese Reactionen gehen selbstverständlich vor sich ohne irgend eine Aenderung der lebendigen Kraft des ganzen Gasvolumens."

Ich muss gestehen, dass ich nicht überzeugt bin, ob die Thomsen'sche Art der Vertheilung der lebendigen Kraft zwischen den verschiedenen Molecülen eines Gasgemisches eine mögliche sei; im Besonderen aber meine ich dies bezweifeln zu können, weil ich die letztgenannte Behauptung Thomsen's für unrichtig halte. Die Reactionen, wie sie von Thomsen angenommen werden, müssen nothwendig allmälig eine Aenderung der lebendigen Kraft des ganzen Gasvolumens zur Folge haben. Zur Bestätigung dieser Ansicht will ich das Folgende beibringen.

u und U seien, wie im Aufsatze Thomsen's, die Geschwindigkeiten der Molecüle m und M der beiden Gase ausser dem Gemische, $\frac{mu^2}{2}$ und $\frac{MU^2}{2}$ ihre lebendigen Kräfte. c und C seien die Geschwindigkeiten der Molecüle m und M im Innern des Gemisches, $\frac{mc^2}{2} = \frac{MC^2}{2} = \frac{K}{2}$ ihre gleich grossen lebendigen Kräfte. Die Grösse K ist bestimmt durch die Gleichung

$$(an + AN)\frac{K}{2} = \frac{an\,mu^2 + ANMU^2}{2},$$

wenn an die Zahl der Moleküle m im Gemische, AN diejenige der Molecüle M bedeutet.

Es sei $mu^2 > MU^2$ — das Entgegengesetzte würde natürlich eben so gut angenommen werden können — dann wird jedesmal, wann ein Molecül m durch Berührung der Wand seine lebendige Kraft $\frac{mc^2}{2}$ im Gemische mit derjenigen $\frac{mu^2}{2}$ ausser dem Gemische vertauscht, die lebendige Kraft des ganzen Gasvolumens um

$$\frac{mu^2}{2} - \frac{K}{2} = \frac{AN}{an + AN}\left(\frac{mu^2 - MU^2}{2}\right)$$

zunehmen. Aendert ein Molecül M bei Berührung mit der Wand seine lebendige Kraft, dann wird dagegen die lebendige Kraft des ganzen Gemisches um

$$\frac{K}{2} - \frac{MU^2}{2} = \frac{an}{an + AN}\left(\frac{mu^2 - MU^2}{2}\right)$$

abnehmen.

Die Zahl der Stösse der Molecüle jeder Art gegen die Wände in einer bestimmten Zeit wird dem Producte aus ihrer Zahl und ihrer Geschwindigkeit proportional sein. In unserem Falle werden daher

in derselben Zeit anc Molecüle m und ANC Molecüle M ihre lebendige Kraft mit der Wand vertauschen. Wird bei diesen Vertauschungen die ganze lebendige Kraft des Gemisches sich nicht ändern, dann muss $anc\left(\frac{mu^2}{2}-\frac{K}{2}\right)-ANC\left(\frac{K}{2}-\frac{MU^2}{2}\right)=0$ sein. Dies ist aber nicht der Fall, denn führen wir den Werth von K ein, so wird das erste Glied dieser Gleichung

$$\frac{an\ AN\ (c-C)\left(\frac{mu^2}{2}-\frac{MU^2}{2}\right)}{an+AN}$$

eine Grösse, welche von Null verschieden ist.

Dass die Molecüle m und M nicht direct mit den Geschwindigkeiten c und C gegen die Wand stossen, sondern dass diese Geschwindigkeiten allmälig in u und U übergehen, wenn wir uns der Wand nähern, kann das Gesagte nur wenig ändern. Jedenfalls kann man nie dasjenige bekommen, was doch verlangt wird, dass die ganze lebendige Kraft des Gemisches von den Reactionen der Wände keine Aenderung erleidet. Wenn dies der Fall wäre, so würde das Verhältniss zwischen der Anzahl Male, dass die Molecüle m ihre lebendige Kraft ändern, und derjenigen, wo dies in derselben Zeit für die Molecüle M stattfindet, dem Verhältnisse an : An, d. h. dem Verhältnisse zwischen der Zahl der Molecüle m und derjenigen der Molecüle M im Gemische gleich sein müssen; was wegen der ungleich grossen Geschwindigkeiten jener Molecüle ganz unzulässig ist.

Ich meine daher behaupten zu können, dass in einem Gasgemische, wie es von Thomsen gedacht wird, die ganze lebendige Kraft nothwendig allmälig sich ändern muss. Dies aber führt ohne Weiteres zu dem Schluss, dass Thomsen's Hypothese die wahre nicht sein kann.

Ich bin daher sehr geneigt die Ansicht Naumann's für die wahre zu halten, dass das Avogadro'sche Gesetz eine nothwendige Folge der Bernoulli'schen Theorie der Gase ist; wenigstens wenn man als bewiesen annimmt, wie übrigens von Thomsen auch angenommen wird, dass in einem Gemische die Molecüle aller Gase eine gleich grosse lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung besitzen. Nicht Jeder aber scheint dieser Meinung zu sein. In einem Aufsatze des Hrn. Lothar Meyer (diese Berichte IV, S. 25 u. ff.), in welchem er auch gegen die Thomsen'sche Hypothese über die Gasgemische Einwendungen macht, hegt derselbe Zweifel an der allgemeinen Gültigkeit jenes Satzes. Obgleich äusserst wahrscheinlich ist jener Satz vielleicht nicht ganz evident, und nur selten findet man dafür einen strengen Beweis. Aber es giebt dafür doch Beweise. Maxwell z. B. betrachtet im *Philosophical Magazine, 4th Series, vol. 35, pag. 185—189* die Art der Vertheilung der Geschwindigkeiten zwi-

schen den verschiedenen Molecülen eines Gases, und kommt dann zu denselben Schlüssen, wozu er schon früher *(Phil. Mag. 4th series, vol. 19, pag. 22, Prop. IV)* auf etwas andere Weise gekommen war. Weiter zeigt er daselbst, dass in einem Gasgemische die Molecüle der verschiedenen Gase eine gleich grosse lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung besitzen müssen. Gegen die Richtigkeit des Beweises von Maxwell würde ich keine überwiegenden Gründe beizubringen wissen. So lange ich nicht irgendwo gut begründete Einwendungen gegen diesen Beweis gesehen habe, habe ich daher keinen Grund an seiner Gültigkeit zu zweifeln. Aber der Beweis Maxwell's möge richtig sein oder nicht, meine Absicht war nur, die Aufmerksamkeit der Leser dieser Berichte auf diesen Beweis zu lenken, welcher, wie es mir aus dem Aufsatze Meyer's erhellt, nicht so bekannt sein dürfte, wie er es mir zu verdienen scheint.

Groningen, 27. Februar 1871.

---

62. F. Hurter: Ueber die durch Einwirkung von Sauerstoff auf Chlorwasserstoff freigemachte Wärme.

(Eingegangen am 2. März.)

In einer Abhandlung, welche Hr. H. Deacon der englischen wissenschaftlichen Gesellschaft in Liverpool vorlegte, sagte derselbe, die Reaction, nämlich die Einwirkung von Sauerstoff auf Chlorwasserstoff bei höherer Temperatur und Gegenwart von gewissen Salzen, namentlich Kupfersalzen, sei eine Wärmequelle, und bei der Zersetzung eines Molecüls Chlorwasserstoff würden 10679 Wärme-Einheiten frei.

Hr. Julius Thomsen von Copenhagen erhebt, in diesen Berichten III., die Einwendung, dass nicht so viel Wärme entbunden werde, als der Autor (Hr. Deacon) glaube, weil bei der Temperatur, bei welcher die Reaction eintritt, nicht flüssiges, sondern gasförmiges Wasser gebildet werde.

Diese Einwendung, obwohl der Sache nach richtig, beruht auf einem Missverständniss des Hrn. Thomsen, wohl dadurch verursacht, dass er nicht die Originalabhandlung, sondern nur einen fehlerhaft übersetzten Auszug gelesen hat.

In diesem neuen Chlorbereitungsprocesse, dem ich in den letzten zwei Jahre in Gemeinschaft mit Hrn. Deacon alle meine Aufmerksamkeit zugewendet habe, und welcher in kurzer Zeit den Manganprocess zu verdrängen strebt, werden die Producte, Chlor und Wasser, schliesslich bei einer Temperatur von 15° C. erhalten. Es ist deshalb klar, dass nahezu die oben genannte Menge Wärme frei werden muss.

Hr. Deacon war mit der Thatsache bekannt, dass das Wasser im Zersetzungsofen als Dampf vorhanden ist, und er sagte auch aus-

drücklich, dass das vorhandene Wasser einen Theil der Wärme absorbire.

Dass die im Zersetzungsofen frei werdende Wärme zur Deckung eines bedeutenden Antheiles des Verlustes durch Strahlung hinreicht (und Hr. Deacon hat niemals gesagt: „vollständig genügt"), beweisen folgende Zahlen.

Bei der Verbindung von

2 Vol. H mit 1 Vol. O werden frei	68924 Cal.
Bei der Zersetzung von 4 Vol. HCl werden absorbirt	47566 „
Frei werdende Wärme .	21358 Cal.

Die Reaction findet bei ungefähr 300° C. statt.

Zur Erwärmung von

4 Vol. HCl auf 300° C. sind nöthig	4040 Cal.
1 „ O „ „ „ „	1047 „
Im Ganzen .	5087 Cal.

Um die Umsetzungsproducte auf einer Temperatur von 300° C. zu erhalten sind erforderlich

für 2 Vol. Cl	2585 Cal.
„ 2 Vol. H_2O	13158 „
Im Ganzen .	15743 Cal.

Dasjenige Wärmequantum, das man zur Erwärmung der Producte mehr bedarf als zur Erwärmung der Reagentien, wird von der durch die Reaction frei werdenden Wärme ersetzt, und der dann bleibende Ueberschuss wird zur weiteren Erwärmung der gesammten Mischung von Gasen verwendet. Dieser Ueberschuss ist:

$$21358 - (15743 - 5087) = 10702 \text{ Cal.}$$

Diese Wärmemenge ist hinreichend, das Gasgemenge auf 347° C. zu erwärmen, und Hr. Deacon nennt sie mit Recht einen wesentlichen Beistand zum Ersatz der durch Strahlung verloren gehenden Wärme.

Laboratorium von Gaskell Deacon & Co., Widnes (England).

---

63. A. W. Hofmann: Vorlesungsversuche

(Aus dem Berl. Universitätslaboratorium LXVIII; vorgetr. vom Verfasser.)

Darstellung des reinen Phosphorwasserstoffs [24].*)

Quantitative Beziehungen lassen sich in Vorlesungen kaum auf anderem Wege als dem der volumetrischen Analyse zur Anschauung bringen. Ich habe mich deshalb schon seit längerer Zeit bemüht, die Zusammensetzung wenigstens der wichtigeren gasförmigen Verbindun-

*) Die früheren Versuche sind (1 — 17) im zweiten und (18 — 23) im dritten Jahrgang dieser Berichte mitgetheilt.

gen meinen Zuhörern durch einfache gasometrische Versuche zu illustriren. Ein Hinderniss, auf welches man bei diesen Bestrebungen nicht selten stösst, ist die Schwierigkeit, manche Gase im Zustande der Reinheit zu beschaffen. Diese Beobachtung hatte ich erst jüngst wieder Gelegenheit zu machen, als es sich darum handelte, für einige Versuche, welche ich ausführen wollte, vollkommen reines Phosphorwasserstoffgas darzustellen. Man weiss, dass das durch die Einwirkung des Kaliumhydrats auf den Phosphor gebildete Gas viel Wasserstoff enthält, und zwar ist der Gehalt ein sehr wechselnder. Dumas giebt an, dass das so bereitete Gas nicht ganz 40 Volumprocente Phosphorwasserstoff enthält, allein unter Umständen kann der Gehalt ein noch viel geringerer werden. Bei einer Darstellung nach diesem Verfahren wurden in gewissen Zeitintervallen Proben genommen und in einer graduirten Röhre mit Chlorkalklösung geschüttelt, welche den Phosphorwasserstoff leicht und vollständig absorbirt. Als Mittel von zehn Bestimmungen ergab es sich, dass das so gewonnene Gas nicht mehr als 15 p.C. Phosphorwasserstoff enthielt. In einigen Versuchen stieg der Gehalt bis zu 20 p. C., in anderen fiel er bis zu 10 p. C. In einem anderen Versuche, in welchem die Menge des Phosphors zu der Kalilauge gesteigert wurde, ergab sich eine bessere Ausbeute, insofern sich der Gehalt an Phosphorwasserstoff bis zu 30—35 Volumprocenten erhob. Noch bessere Resultate wurden erhalten, als man statt wässriger Kalilauge eine Lösung von Kaliumhydrat in Alkohol in Anwendung brachte, welche überdies den Vortheil bedingt, dass das entwickelte Gas nicht freiwillig entzündlich ist. Das auf diese Weise erhaltene Gas enthielt im Mittel 45 Volumprocente Phosphorwasserstoff. Ohne Zweifel wird man bei sorgfältig geleiteter Temperatur und namentlich beim Arbeiten mit grossen Mengen eine in der Mitte der Operation liegende Gasfraction erhalten können, welche noch ungleich reicher an Phosphorwasserstoff ist.

Ein reineres Gas erhält man bei Anwendung von Phosphorcalcium; gleichwohl erwähnt H. Buff, dass das mit Wasser aus demselben entwickelte Gas 13—14 Volumprocente Wasserstoff enthalte, welcher Gehalt nach Dumas, bei Anwendung von Salzsäure, bis auf etwa 7 Volumprocente herabgedrückt wird. Durch Behandlung mit rauchender Salzsäure soll nach Paul Thenard ganz reines Gas erhalten werden. Alles kommt hier offenbar auf die Natur des Phosphorcalciums an, über welche man jedoch, da es sich nicht um eine scharf bestimmte chemische Verbindung handelt, stets im Zweifel ist. Ich habe zum Oefteren Phosphorwasserstoffgas aus Phosphorcalcium dargestellt und stets mehr oder weniger Wasserstoffgas beobachtet, ohne dass ich indessen zweifle, dass man unter geeigneten Bedingungen nach diesem Verfahren wirklich reinen Phosphorwasserstoff erhalten kann.

Als die beste Methode, das reine Gas zu erhalten, wird die Zer-

legung der krystallisirten phosphorigen Säure durch die Wärme empfohlen. Allein H. Rose hat gezeigt, dass auch in diesem, ursprünglich von Sir Humphry Davy vorgeschlagenen Verfahren, zumal gegen Ende der Operation, immer Wasserstoff auftritt. Meine Versuche bestätigen diese Angaben. Die geringste Menge Wasserstoff, welche ich in einem sorgfältig geleiteten Versuche beobachtete, betrug 6,3 Volumprocente. Dieselben Mängel behaften nach Dumas die Darstellung des Gases aus wasserhaltiger unterphosphoriger Säure; ich habe über diese Methode keine Erfahrungen eingesammelt.

Unter diesen Umständen schien es von Interesse eine andere längst bekannte Reaction für die Darstellung des reinen Phosphorwasserstoffs zu verwerthen.

Die merkwürdige von Gay-Lussac zuerst beobachtete und später von Serullas und H. Rose genauer untersuchte Verbindung von Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff, welche man gewöhnlich mit dem Namen Jodphosphonium bezeichnet, zerlegt sich durch Wasser und besser noch durch die Alkalien in ihre Bestandtheile. Das Jodphosphonium, welches man früher nur mühsam in grösserer Menge erhielt, gewinnt man nach einer trefflichen, von Hrn. Baeyer gegebenen Vorschrift*) mit grosser Leichtigkeit in jeder beliebigen Quantität. In dieser Verbindung, welche überhaupt noch mancherlei Anwendungen finden dürfte, schien sich ein geeignetes Material für die Darstellung reinen Phosphorwasserstoffs zu bieten.

In diesem Sinne angestellte Versuche haben zu einem vollkommen befriedigenden Ergebnisse geführt. Das Jodphosphonium wird in erbsengrossen Stücken, am besten mit kleinen Glasstücken gemischt, in ein kleines Standgefäss gebracht, dessen doppelt durchbohrter Kautschukpfropf ein Trichterrohr mit Kugel und Hahn, und eine Entbindungsröhre trägt. Lässt man aus der Kugelröhre tropfenweise Kalilösung — die gewöhnliche Verbrennungslauge eignet sich trefflich — auf das Jodphosphonium fliessen, so erhält man, ohne alle Erwärmung, einen ganz regelmässigen Strom von Phosphorwasserstoffgas, den man vollkommen in der Hand hat. Man kann die Entwickelung jeden Augenblick unterbrechen und nach Stunden durch Einfliessenlassen von Kalilauge wiederum in Gang bringen. Der so entwickelte Phosphorwasserstoff ist vollkommen rein, wie man alsbald erkennt, wenn man ihn mit Chlorkalklösung in Berührung bringt, von welcher er, wenn luftfrei, gänzlich absorbirt wird. Die Gasentwickelung, welche man aus einer gegebenen Menge Jodphosphonium erhält, ist eine sehr reichliche; 7,3 Grm. sollten der Theorie nach 1 Normalliter Phosphorwasserstoff entbinden, und es wird in der That nahezu die theoretische Ausbeute erhalten. In mehreren Versuchen stieg die Menge des entwickel-

*) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. CLV. 269.

ten Gases bis zu 95 und 96 p. C. Der kleine Verlust rührte offenbar davon her, dass das angewendete Jodphosphonium nicht ganz rein war; in Folge mit übergerissenen Jodphosphors zeigte es eine wesentlich röthliche Farbe.

Das so entwickelte Phosphorwasserstoffgas ist nicht freiwillig entzündlich, allein in Folge seiner Reinheit entzündet es sich weit leichter als das wasserstoffhaltige Gas, welches man durch Schwefel oder in anderer Weise der Selbstentzündlichkeit beraubt hat. Mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure in Berührung gebracht, entflammt es sich, ebenso schon bei der Berührung mit dem Dampfe des Chlor- und Bromwassers. Selbst bei den Absorptionsversuchen mit Chlorkalklösung habe ich es sich entzünden sehen. Dieselbe Wirkung bringt gelindes Erwärmen hervor: Mitunter ist die Reibung des Glasstöpsels in einer Glasflasche hinreichend um Entzündung zu veranlassen. Die Entzündungstemperatur liegt aber doch höher als 100°, denn man kann das Gas durch siedendes Wasser leiten, ohne dass eine Verbrennungserscheinung beobachtet würde.

Beim Durchleiten durch Salpetersäure, welche eine Spur salpetriger Säure enthält, wird der aus dem Jodphosphonium entwickelte Phosphorwasserstoff selbstentzündlich.

Man könnte gegen die hier beschriebene Gewinnung des Phosphorwasserstoffs einwenden, dass die Vorbereitungen, die Darstellung des Jodphosphors und des Jodphosphoniums kostbar und zeitraubend sind. Allein dieser Einwand ist nicht stichhaltig, wenn man bedenkt, dass von dem ersten Augenblicke der Reaction an mit Sicherheit ein absolut reines Gas erhalten wird, in den meisten Fällen also ein Paar Gramme Jodphosphonium ausreichen. Es versteht sich von selbst, dass man sich dieser Darstellungsmethode nur für solche Versuche bedienen wird, zu denen ein reines Gas wirklich erforderlich ist. In zahlreichen Fällen wird man es, nach wie vor, durch Kochen von Phosphor mit Natronlauge oder durch Behandlung von Phosphorcalcium mit Wasser oder Salzsäure bereiten. Handelt es sich aber um wirklich reines Gas, so glaube ich, dass die Darstellung aus Jodphosphonium nicht nur sicherer und gefahrloser ist als die aus phosphoriger Säure, sondern auch wesentlich billiger. Man bedarf nämlich, vorausgesetzt, dass die Reaction glatt verliefe, für die Entwickelung eines gegebenen Volums Phosphorwasserstoff, gerade doppelt so viel phosphorige Säure als Jodphosphonium. Von dem aus ersterem Materiale bereiteten ist aber, wie bereits bemerkt, nur eine kleine Fraction nahezu reiner Phosphorwasserstoff. Ueberdies ist das bei der Darstellung aus Jodphosphonium entstehende Nebenproduct, das Jodkalium, ein werthvoller Körper, aus dem sich das Jod leicht wieder gewinnen lässt

Zerlegung des Phosphorwasserstoffs durch den Funkenstrom der Inductionsmaschine. [25]

Bei Versuchen über die Zersetzung gasförmiger Verbindungen durch elektrisches Glühen hatten wir, Professor Buff in Giessen und ich*), schon früher nachgewiesen, dass sich der Phosphorwasserstoff fast noch leichter wie das Ammoniak durch den Funkenstrom in seine elementaren Bestandtheile spaltet. Für die Zwecke eines Vorlesungsversuches aber liefs sich diese Beobachtung nicht wohl verwerthen. Denn da man nach den gewöhnlichen Methoden nur ganz schwierig reines Phosphorwasserstoffgas erhält, so konnte die einfache Beziehung des Raums des ausgeschiedenen Wasserstoffs zu dem der angewendeten Phosphorverbindung nicht leicht zur Anschauung gebracht werden. Nachdem ich mich von der Reinheit des durch Kalilauge aus dem Jodphosphonium entwickelten Phosphorwasserstoffs überzeugt hatte, habe ich die angeführten Versuche wieder aufgenommen. Die Spaltung erfolgt mit einer Leichtigkeit und Präcision, die nichts zu wünschen übrig lässt. Schon der erste Funke, welcher überspringt, bewirkt die Ausscheidung einer braunen Phosphorwolke, welche sich als dichter Ueberzug an den Wänden der Glasröhre anlegt. Nach Verlauf von 5 bis 6 Minuten sind 20 Cubikcentimeter Phosphorwasserstoff vollkommen zersetzt, an ihrer Stelle enthält das Eudiometer 30 Cubikcentimeter Wasserstoff, dessen Reinheit man alsbald durch die Verbrennung desselben constatirt.

Der Versuch kann in dem Vorlesungseudiometer ausgeführt werden, das ich vor einiger Zeit beschrieben habe,**) allein es empfiehlt sich zu dem Ende, einen besonderen Apparat in Anwendung zu bringen. Ein Theil des ausgeschiedenen Phosphors verbindet sich mit den weissglühenden Platinspitzen zu einer spröden, silberweissen leicht schmelzbaren Verbindung. Nicht selten erweitert sich durch das Abschmelzen die Entfernung zwischen den Spitzen dergestalt, dass der Funke nicht mehr überspringt, der Versuch also nicht zu Ende geführt werden kann; es müssen alsdann neue Drähte eingesetzt werden, um das Instrument überhaupt wieder brauchbar zu machen.

Um diesem Uebelstande vorzubeugen, wurde die Einrichtung getroffen, dass der Funke zwischen Kohlespitzen überspringt. Hrn. Dr. Bannow ist es mit Hülfe des Hrn. Geissler gelungen, U-Röhren zu construiren, deren Funkendrähte Gaskohlespitzen tragen, so dass der Funke von Kohle zu Kohle übergeht. Mit Hülfe dieses allerdings nicht ganz leicht zu beschaffenden Apparates, dessen Reinigung überdies einige Schwierigkeit bietet, gestaltet sich die Zerlegung des Phosphorwasserstoffs mittelst des Funkenstroms zu einem

*) Buff und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CXIII. 129.
**) Hofmann, Diese Berichte II. 250.

der reizendsten Vorlesungsversuche, den man, wenn man ihn einmal zu sehen Gelegenheit gehabt hat, nur ungern missen wird.

Wenn man sich nicht aus dem Jodphosphonium mit Leichtigkeit reines Phosphorwasserstoffgas verschaffen könnte, würde es gleichwohl Niemanden einfallen, diesen Versuch in einer Vorlesung anzustellen.

---

64. A. W. Hofmann: Directe Substitution der Alkoholradicale für den Wasserstoff im Phosphorwasserstoff.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium LXIX; vorgetragen vom Verf.)

Vor etwa siebenzehn Jahren haben wir, Hr. Cahours und ich*) Untersuchungen über die den äthylirten Ammoniaken entsprechenden Phosphorbasen veröffentlicht. Das Verfahren, welches wir zu ihrer Darstellung einschlugen, gründet sich auf die Wechselwirkung zwischen Zinkäthyl und Phosphortrichlorid, welche die Bildung einer salzartigen Verbindung von Triäthylphosphin und Zinkchlorid veranlasst:

$$3\,[Zn(C_2H_5)_2] + 2\,PCl_3 = 2\,[(C_2H_5)_3P],\,3\,ZnCl_2.$$

Aus dem Zinkdoppelsalz wird alsdann die Base durch ein Alkali in Freiheit gesetzt. Der Process zeichnet sich durch willkommene Glätte der Reaction aus; die Ausbeute ist bei sorgfältig geleiteter Operation nahezu die theoretische. Unter diesen Umständen könnte es ein wenig erspriessliches Unternehmen scheinen, nach neuen Darstellungsmethoden dieser Körper suchen zu wollen.

Bei näherer Erwägung erkennt man indessen, dass der Process doch noch manches zu wünschen übrig lässt. Zunächst bietet die Darstellung des Zinkäthyls immer noch einige Schwierigkeiten; und es bleibt zumal die wirkliche Ausbeute oft weit hinter der theoretischen zurück. Arbeitet man in der Methylreihe, so sind die Bedingungen noch viel ungünstiger, wie Jedermann weiss, der sich mit der Darstellung des Zinkmethyls beschäftigt hat. Ausser dem Zinkäthyl und Zinkmethyl kennt man von ähnlichen Verbindungen nur noch das Zinkamyl; seine Bereitung aber ist nichts weniger als einfach, und es ist deshalb ein Amylphosphin bis jetzt gar nicht dargestellt worden. Allein ganz abgesehen von diesen Schwierigkeiten in der Beschaffung des Rohmaterials, welche sich ja zuletzt überwinden lassen, liegt gerade in der Präcision, mit welcher sich in dieser Reaction ausschliesslich die tertiären Monophosphine bilden, ein Hinderniss für die allgemeine Verwerthung des Processes zur Darstellung der Phosphorbasen. Die primären und secundären Phosphine, welche noch immer schmerzlich vermisst werden, lassen sich nach dem beschriebenen Verfahren nicht gewinnen.

*) Cahours und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CIV. 1.

Unter diesen Umständen habe ich im Laufe des letzten Jahres zum Oefteren versucht, neue Bildungsweisen der Phosphine aufzufinden. Die Leichtigkeit, mit welcher sich, wie ich so eben der Gesellschaft gezeigt habe, vollkommen reiner Phosphorwasserstoff aus dem Jodphosphonium darstellen lässt, hat diesen Versuchen eine neue Richtung gegeben.

Sollte sich, dies war die Frage, die sich zunächst aufwarf, die Reihe der Phosphine nicht in einer ähnlichen allgemeinen Reaction erzeugen lassen, wie diejenige, welche mir vor zwanzig Jahren die substituirten Ammoniake geliefert hatte? Zu dem Ende war es nöthig, den Phosphorwasserstoff unter geeigneten Bedingungen auf die Alkoholjodide einwirken zu lassen.

Der einfachste Weg schien der zu sein, den Phosphorwasserstoff unter Druck in Gegenwart eines Alkoholjodids zu entwickeln. Der Versuch wurde in der Art angestellt, dass man zunächst eine kleine Menge (10 Grm.) Jodphosphonium in ein starkes Glasrohr einbrachte; alsdann in einer engeren Röhre etwa die dreifache Quantität (30 Gr.) Jodäthyl mit etwas Wasser übergoss und diese engere Röhre in die weitere einschob. Nach dem Zuschmelzen liess man die Röhre in horizontaler Lage mehrere Stunden lang bei einer zwischen 160 bis 180° schwankenden Temperatur digeriren. Bei wiederholter Beobachtung zeigte es sich, dass das Volum des Jodäthyls allmählich abnahm, aber selbst nach zehnstündiger Digestion war das Jodäthyl noch keineswegs vollständig verschwunden. Die Röhre wurde nun geöffnet; es entwickelten sich reichliche Mengen Phosphorwasserstoff, sowie anhaltende Ströme von Jodwasserstoff, und nachdem das nicht angegriffene Jodäthyl abdestillirt war, blieb eine stark jodwasserstoffsaure, vollkommen farblose Lösung, welche beim Abdampfen zu einem Syrup eintrocknete. Auf Zusatz von Alkali entwickelte sich aus der vollkommen geruchlosen Flüssigkeit alsbald der wohlbekannte Geruch der Phosphorbasen, deren Freiwerden überdies sowohl durch die charakteristische Schwefel- als auch Schwefelkohlenstoffreaction in unzweideutiger Weise nachgewiesen wurde. Beim Erwärmen der Flüssigkeit destillirte die Phosphorbase und schied sich auf der Oberfläche des mit übergegangenen Wassers als farblose durchsichtige Oelschicht ab. Die Menge, die mir zu Gebote stand, war zu gering, als dass ich durch Analyse oder Siedepunktsbestimmung die Natur der gebildeten Base hätte feststellen können; ich zweifle nicht, dass sie zum grössten Theil aus Triäthylphosphin bestand. Aus der alkalischen Flüssigkeit, von welcher die Phosphorbase durch Destillation entfernt worden war, schieden sich beim Abdampfen ölige Tropfen aus, welche nach einiger Zeit zu Krystallen erstarrten. Diese Krystalle besassen alle Eigenschaften des Triäthylphosphoniumjodids. Die Reaction war also jedenfalls in der Richtung verlaufen, welche man aus dem Verhalten des Ammoniaks unter dem-

Einflusse des Jodäthyls erwarten durfte. Der Erfolg des Versuches war aber doch kein befriedigender. Offenbar steht die grosse Menge der freiwerdenden Jodwasserstoffsäure der glatten Umsetzung hindernd im Wege.

Diese Jodwasserstoffsäure lässt sich durch eine einfache Modification des Versuches leicht beseitigen. Es ist bekannt, dass absoluter Alkohol beim Erhitzen mit Jodphosphonium unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff Jodäthyl und Wasser liefert. Die Röhre wurde daher in einem neuen Versuche, statt mit Jodphosphonium und Jodäthyl, einfach mit Jodphosphonium und Alkohol beschickt, indem man darauf rechnete auf diese Weise Phosphorwasserstoff und Jodäthyl unter den günstigsten Bedingungen mit einander in Wechselwirkung treten zu lassen. Der Erfolg hat diesen Erwartungen auf das Vollkommenste entsprochen. Nach achtstündigem Erhitzen auf 180° war die Umbildung vollständig vor sich gegangen. Die erkaltete Röhre zeigte sich mit einer prachtvollen schneeweissen Krystallmasse erfüllt, in welcher einzelne Krystallindividuen von vollendeter Ausbildung zu unterscheiden waren. Bein Aufschmelzen der Rohre entwich kaum eine Spur von Gas. Die Krystallmasse löste sich in Wasser zu einer vollkommen homogenen farblosen Flüssigkeit; es war also kein Jodäthyl vorhanden, allein die Flüssigkeit enthielt auch keinen Alkohol mehr, wenigstens entwickelten sich beim Sieden keine brennbaren Dämpfe. Die Krystalle erwiesen sich bei näherer Untersuchung als ein Gemenge von nahezu gleichen Theilen Triäthyl- und Tetraäthylphosphoniumjodid. Ihre Trennung bot keine Schwierigkeit. Auf Zusatz von Natriumhydrat schied sich das Triäthylphosphin als klare Schicht ab. Die Lösung gab beim Eindampfen schöne Krystalle der Tetraäthylphosphonium-Verbindung, welche nach zweimaliger Krystallisation vollkommen rein war. Obwohl über die Natur derselben kein Zweifel obwalten konnte, so sind sie doch noch durch die Analyse besonders identificirt worden.

0,2479 Grm. Substanz, in der Leere getrocknet, gaben 0,2133 Grm. Jodsilber = 46,47 p.C. Jod.

Der Formel

$$C_8H_{20}PI = (C_2H_5)_4PI$$

entsprechen 46,35 p.C. Jod.

Das Triäthylphosphin, welches man mittelst des Scheidetrichters von der alkalischen Flüssigkeit abgehoben hat, ist chemisch rein. Aus drei bis vier Röhren erhielt ich bei diesen Versuchen eine hinreichende Menge (etwa 25 Grm.) um den Siedepunkt bestimmen zu können. Derselbe erwies sich von dem ersten Augenblick an als vollkommen constant bei 128°. Es waren dem Triäthylphosphin also keine niedriger siedenden Producte, etwa Mono- oder Diäthylphosphin, wie ich wohl gehofft hatte, beigemengt.

Das Verhältniss, in welchem man Alkohol und Jodphosphonium auf einander einwirken lässt, ist, wie dies wohl erwartet werden konnte, für den Erfolg des Versuchs von ausserordentlicher Bedeutung. Soweit meine Erfahrungen im Augenblicke reichen, scheint bei dem Verhältniss von 1 Molecül Jodphosphonium zu 3 Molecülen Alkohol die Reaction am schnellsten und glattesten zu verlaufen. Man kann in diesem Falle, ohne dass man Explosionen zu fürchten hätte, die Beschickung der Röhren ganz ausserordentlich steigern. In einem Versuche wurden einer einzigen Röhre nicht weniger als 25 Gramm Jodphosphonium und 22 Gramm Alkohol anvertraut.

Noch war es nöthig einige besondere Versuche anzustellen, um über das Wesen des Processes näheren Aufschluss zu gewinnen. Ging dem Auftreten der Triäthyl- und Teträthylphosphoniumsalze in der That die Entstehung des Jodäthyls voran, oder hatten sich diese Verbindungen durch die directe Wechselwirkung zwischen Alkohol und Phosphoniumjodid gebildet? 1 Molecül Phosphoniumjodid könnte 3 oder 4 Molecüle Alkohol, unter Abscheiden von 3 oder 4 Molecülen Wasser, beziehungsweise in Triäthyl- oder Teträthylphosphoniumjodid verwandeln.

$$H_3P, HI + 3\,(C_2H_5, HO) = (C_2H_5)_3P, HI + 3\,H_2O.$$
$$H_3P, HI + 4\,(C_2H_5, HO) = (C_2H_5)_4P,\quad I + 4\,H_2O.$$

Um diese Frage zu entscheiden, wurden zwei ganz gleich beschickte Röhren auf 180° erhitzt. Als man nach Verlauf von 4 Stunden die Digestion unterbrach, waren in beiden Röhren deutlich zwei Schichten wahrzunehmen. Die eine Röhre wurde nunmehr aufgeschmolzen; sie öffnete sich unter heftiger Detonation, indem sich Ströme von brennbarem Gase stürmisch entwickelten. Bei der Destillation gingen reichliche Mengen von Jodäthyl über, die rückständige Flüssigkeit lieferte beim Abdampfen schöne Krystalle der beiden Phosphoniumsalze. Die zweite Röhre ward von Neuem erhitzt; nach Verlauf von weiteren 4 Stunden waren keine zwei Schichten mehr wahrzunehmen; der Inhalt der Röhre erstarrte beim Erkalten zu weisser Krystallmasse. Die Röhre enthielt kein comprimirtes Gas mehr, und bei der Destillation wurde keine Spur von Jodäthyl erhalten. Man darf also wohl schliessen, dass die Umsetzung in zwei Phasen erfolgt: dass sich in erster Instanz Jodäthyl bildet, welches alsdann auf den Phosphorwasserstoff gerade so wirkt, wie in der bekannten Reaction das Jodäthyl auf das Ammoniak.

Die vollkommene Analogie beider Reactionen lässt mit einiger Zuversicht erwarten, dass sich unter geeignet gewählten Bedingungen auch der monäthylirte und der diäthylirte Phosphorwasserstoff, denen in der That ein viel grösseres Interesse beiwohnt, als dem triäthylirten, auf diesem Wege der directen Substitution werden erhalten lassen. Ueber Versuche, welche nach dieser Richtung hin im Gange sind,

hoffe ich der Gesellschaft in der Kürze zu berichten. Für heute will ich nur noch bemerken, dass sich die Reaction in der Methylreihe mit derselben Präcision und mit noch grösserer Leichtigkeit vollzieht.

Eine Mischung von 1 Molecül Jodphosphonium mit 3 Molecülen Methylalkohol 6 bis 8 Stunden bei 160—180° digerirt, erstarrt nach dem Erkalten zu einer schneeweissen Krystallmasse; in der Röhre ist beim Oeffnen keine Spur von Phosphorwasserstoff enthalten. Durch mehrfache Krystallisation aus mit Aether versetztem Alkohol gelingt es die weissen Krystalle in Trimethyl- und Tetramethylphosphoniumjodid zu sondern. Aus ersterem wurde die Base durch Alkali in Freiheit gesetzt und durch Umwandlung in die unverkennbare Schwefel- und Schwefelkohlenstoffverbindung charakterisirt. Das Tetramethylphosphoniumjodid, offenbar gerade wie in der Ammoniakreihe das Hauptproduct der Reaction, wurde durch eine Jodbestimmung identificirt.

0,2026 Grm. Jodid gaben 0,2195 Grm. Jodsilber = 58,54 p.C. Jod.

Die Formel

$$C_4H_{12}PI = (CH_3)_4PI$$

verlangt 58,25 p.C. Jod.

Die Reaction, welche den mitgetheilten Versuchen zu Grunde liegt, dürfte einer mehrfachen Verwerthung fähig sein. Zunächst wird man jetzt die Homologen der bereits bekannten Phorphorbasen erhalten können, aber auch die Alkohole, welche der Reihe des Methyl- und Aethylalkohols nicht mehr angehören, ferner die mehrwerthigen Alkohole, die Glycole, das Glycerin werden wohl dem comprimirten Phosphorwasserstoff nicht widerstehen. Alles was der Jodidbildung fähig ist, wird sich in den Kreis dieser Versuche hineinziehen lassen. Bis jetzt habe ich nur wenige Erfahrungen eingesammelt; ich will indessen bemerken, dass sich der Allylalkohol ohne alle Schwierigkeit in einen Phosphorkörper verwandelt; auch aus dem Phenol entsteht unter dem Einflusse des Jodphosphonium eine schneeweisse, geruch- und geschmacklose Substanz, welche reichliche Mengen von Phosphor enthält. Auch das Glycerin wird heftig angegriffen.

Ich habe die Absicht, die hier beschriebenen Versuche, bei denen ich von Hrn. Friedrich Hobrecker mit einem Eifer und einer Geschicklichkeit unterstützt worden bin, die ich nicht genug rühmen kann, in der bezeichneten Richtung fortzusetzen.

---

65. C. Schultz-Sellack: Ueber die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze und den Zusammenhang von optischer und chemischer Lichtabsorption. (Auszug.)

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die Haloidverbindungen des Silbers, welche mit so vielen andern Substanzen die Fähigkeit durch Licht verändert zu werden theilen, sind ausgezeichnet dadurch, dass sie durch Licht photographisch erregt werden, d. h. das Vermögen erhalten, Quecksilberdampf aus der Luft (Daguerrotypie) oder entstehendes Silber aus einer Flüssigkeit anzuziehen (Photographie), und zwar gemäss der Intensität der Belichtung. Die photographische Erregung ist jedenfalls durch die chemische Veränderung bedingt; da sie aber eintritt, bevor die Zersetzungsprodukte der Silbersalze durch andere Mittel nachweisbar sind, so ist das photographische Verfahren besonders geeignet, die chemische Wirkung der verschiedenen Farben des Spektrums auf die Silberhaloidsalze zu untersuchen.*) Alle Lichtstrahlen, welche auf eine Substanz chemisch wirken, werden, wie zuerst Draper gezeigt hat, absorbirt; da chemische und optische Lichtstrahlen gleicher Brechbarkeit untrennbar oder vielmehr identisch sind, so verschwinden diese Strahlen natürlich auch für das Auge. Man erhält also durch das photographische Verfahren die mit chemischer Wirkung verknüpfte Lichtabsorption, die chemische Lichtabsorption. — Chlor, Brom- und Jodsilber lassen sich, wie ich früher angegeben habe**), durch Schmelzen als glasklare Massen erhalten; in diesem Zustande werden sie durch Licht sehr langsam verändert und sind besonders geeignet zur Untersuchung der optischen Absorption.

Ich habe gefunden, dass optische und chemische Lichtabsorption genau übereinstimmen: Alle Farben, welche von den Silberhaloidsalzen, in der Dicke von einigen Millimetern, merklich optisch absorbirt werden, bewirken chemische Zersetzung; die Lichtabsorption ist bei diesen Stoffen stets mit chemischer Action verküpft.

Für das Ultraviolett des Sonnenspektrums sind Jod-, Brom- und Chlorsilber empfindlich, für den sichtbaren Theil des Spektrums sind sie in sehr verschiedenem Masse empfindlich.

Chlorsilbercollodium ist empfindlich nur für das äusserste Violett, bis etwa zur Hälfte zwischen den Fraunhofer'schen Linien H und G.

---

*) Es wurde im Folgenden das gebräuchliche Collodiumverfahren angewendet: mit gelösten Haloidsalzen versetztes Collodium auf eine Glasplatte gegossen, die Haut in eine Silberlösung getaucht, und auf der belichteten Platte das Bild durch Eisenvitriol entwickelt.

**) Pogg. Ann. Bd. 139, S. 182.

Jodsilbercollodium ist empfindlich bis über die Linie G hinaus.

Bromsilbercollodium ist empfindlich nahe bis zur Linie F.

Gemischtes Jod- und Bromsilbercollodium ist empfindlich bis zur Linie E, ebenso gemischtes Jod- und Chlorsilber. Die sehr merkwürdige grössere Empfindlichkeit der Mischungen von Brom- und Jodsilber wird in der praktischen Photographie schon seit langer Zeit benutzt.

Die optische Absorption durchsichtiger Platten dieser Substanzen zeigt sich bei spectraler Untersuchung genau beschränkt auf die angegebenen Grenzen der chemischen Wirkung. Dies ist insbesondere auch bei den Mischungen von Jodsilber mit Bromsilber der Fall; Chlorsilber ist farblos, Jodsilber hellgelb durchsichtig, Bromsilber etwas tiefer gelb, die durch Schmelzen erhaltene Mischung der beiden letzteren aber orangegelb. Man kann diesen Farbenunterschied, welcher die verschiedene Lichtempfindlichkeit indicirt, schon an den Niederschlägen erkennen; reines Jodsilber und reines Bromsilber sind schwach gelblich, die Fällung mit gemischten Jodbrommetallen und Jodchlormetallen ist intensiv gelb.

Ich habe früher gezeigt, dass die ultrarothen Wärmestrahlen, welche photographisch nicht wirken, von den Silberhaloidsalzen fast gar nicht absorbirt werden, so dass mit Einschluss der Wärmestrahlen der Satz gilt: Die Haloidverbindungen des Silbers werden durch alle Strahlen chemisch verändert, welche sie in merklicher Stärke absorbiren.

Dieser Zusammenhang von Lichtabsorption und Chemismus gilt wahrscheinlich für alle lichtempfindlichen Stoffe. Uebrigens hat schon Herschel, nach Versuchen über das Bleichen von vegetabilischen Farbstoffen, und Draper, nach Versuchen über die Zersetzung des citronensauren Eisenoxydes, auf die Reciprocität des chemisch wirksamen und des durchgehenden Lichtes aufmerksam gemacht.

Correspondenzen.

66. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

(Schluss der Correspondenz aus voriger Nummer.)

1952. W. Marriott. Huddersfield. „Eisensalze."
Datirt 9. Juli 1870.

Natürliches oder künstliches Eisenoxydhydrat wird mit der nöthigen Menge Schwefelsäure innig gemengt, das in Pulverform erhaltene Sulfat in Wasser gelöst, zu der Lösung schwefelsaures Ammon und

schwefelsaures Kali gegeben, und aus dieser gemischten Lösung der Eisenalaun krystallisiren gelassen.

1969. N. C. Maximos, Liverpool. „Dürren von Malz.“ Datirt 12. Juli 1870.

Die Dürr- oder Trockenkammer ist durch schief gelegte Böden, einen über dem andern, in mehrere Kammern getheilt. In jede der von einander getrennten Kammern werden abwechselnd heisse und kalte Luftströme eingeführt.

1974. D. A. Fyfe, Manchester. „Papierbrei-Bereitung.“ Datirt 13. Juli 1870.

Das Wesentliche dieser Erfindung besteht in der Anwendung eines Apparates, mittelst dessen das in der Breibereitung benutzte Chlor, nachdem es durch die Masse durchgegangen, aufgefangen und später wieder verwerthet werden kann.

1992. C. J. Curtis und A. Fiddes, Bristol. „Feuersichere Composition.“ Datirt 14. Juli 1870.

Römischer Gyps oder Portland-Cement, in breiförmigem Zustande, wird mit Knochenspiritus (Bonespirit) vermengt, eine Gallone dieses Stoffes auf je ein Bushel Cement oder Gyps genommen. Statt Bonespirit nehmen die Erfinder zuweilen eine Lösung von Salpeter oder Ammoniak, oder Kochsalz, ungefähr zwei Pfunde Salz auf eine Gallone Wasser.

Nekrolog.

Von Reinh. Hofmann.

Oscar Friedrich Goll,

geboren am 25. April 1847 zu Biberach in Würtemberg, starb vor Paris den Heldentod für's Vaterland am 30. November 1870.

Er hatte in Stuttgart und Tübingen Chemie studirt und daselbst die Doctorwürde im Jahre 1868 erworben. Zu deren Erlangung legte er der philosophischen Facultät eine Inaugural-Dissertation vor, in welcher er die synthetische Darstellung der Laurinsäure und Versuche zur Gewinnung eines Hexoxybenzols beschrieb. Nach Verlassen der Universität leistete er freiwillig seiner militairischen Pflicht durch einjährigen Dienst bei der würtemberg'schen Infanterie Genüge, indem er die dort noch zulässige Stellvertretung verschmähte. Im Frühjahr 1869 wurde er von der Actiengesellschaft Blaufarbenwerk Marienberg mit einer eingehenden chemischen Untersuchung über Ultramarin betraut, welche er mit ebensoviel Eifer als Geschick bis zum Sommer 1870 so weit förderte, dass die hauptsächlichen Resultate von allgemeinerem Interesse demnächst der Deutschen chemischen Gesellschaft vorgelegt werden können. Aus dieser friedlichen Beschäftigung riss ihn die Kriegserklärung Frankreichs gegen Deutschland. Stets von Begeisterung für Deutschlands Einigung, Grösse und Freiheit beseelt, eilte er zur Fahne und folgte derselben mit frischem, fröhlichen Soldatenmuth zur Belägerung der feindlichen Hauptstadt. Da ereilte ihn bei dem Ausfall des Feindes am 30. November v. J. der Tod, als er, nichtachtend die Gefahr und eine erste Verwundung, seine Kameraden zum Sturm gegen den Feind vorführte. Eine zweite Kugel brachte ihm augenblicklichen Tod. Möge die feindliche Erde, welche ihn im Park von Coeully deckt, ihm leicht werden!

Für die nächste Sitzung (13. März) ist angekündigt:

O. Reich: Ueber das Liernur'sche Canalisations-System.

E. Ador und Victor Meyer: Ueberführung der Brombenzoesäure in Isophtalsäure.

Sitzung vom 13. März 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Nach erfolgter Genehmigung des Protocolls der Sitzung vom 27. Februar werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied:

Hr. J. Brühl, stud. chem., Berlin;

2) als auswärtige Mitglieder:

Hr. A. Geuther, Professor, Jena,
„ R. L. Maly, Professor, Innsbruck,
„ Pommerening, Photograph, Prag.
„ von Rad, Dr. phil., Erlangen,
„ M. Saytzeff, Leipzig,
„ Sulzer, Assistent, Stuttgart,
„ Fr. Weil, Ingenieur, Paris, z. Z. Frankfurt a. M.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Bruno Kerl, Repertorium der technischen Literatur, erste Lief. (Geschenk des Verf.)

Mittheilungen.

67. Oscar Jacobsen: Ueber die Chlorsubstitutionsproducte des Aethers.

(Eingegangen aus Kiel am 9. März 1871; verl. in d. Sitz. v. Hrn. Liebermann.)

Das erste Product der Einwirkung von Chlor auf Aether ist ein wirklicher Monochloräther. Derselbe ist identisch mit der von Wurtz und Frapolli*) durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine alkoholische Aldehydlösung erhaltenen Verbindung, die als Aldehyd-äthylchlorid bezeichnet zu werden pflegt.

Der Siedepunkt des reinen Monochloräthers liegt bei 97—98°.

Mit Natriumäthylat giebt er Acetal. Schwefelsäure zersetzt ihn unter Bildung von Aethylschwefelsäure, Salzsäure und Aldehyd.

Danach muss der Verbindung die Formel $CH_3.CHCl.O.C_2H_5$ beigelegt werden.

Durch Einwirkung von Wasser wird aus dem Monochloräther neben Salzsäure eine nahe unter 50° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $CH_3.CH\begin{cases}OC_2H_5\\OH\end{cases}$ gebildet, die man — entspre-

*) Ann. Chem. Pharm. 108, S. 226.

chend der analogen Verbindung des Chlorals als Aldehydalkoholat bezeichnen kann.

Zugleich entstehen Condensationsproducte, von denen das erste zwischen 80 und 84° siedende, $CH_3.CH\begin{cases}OC_2H_5\\O\\OC_2H_5\end{cases}$ zu sein scheint.

Für den Dichloräther wies Lieben*) bereits nach, dass beide Chloratome in Einer Aethylgruppe enthalten sind, liess aber die Wahl zwischen den drei Formeln:

$$CHCl_2.CH_2.O.C_2H_5$$
$$CHCl.CHCl.O.C_2H_5$$
$$CH_3.CCl_2.O.C_2H_5.$$

Bei der Behandlung mit Schwefelsäure zersetzt sich der Dichloräther leicht und vollständig in Aethylschwefelsäure, Salzsäure und Monochloraldehyd. Natriumäthylat giebt Monochloracetal, — denn mit diesem ist, wie Lieben**) kürzlich bereits die Vermuthung aussprach, die Verbindung identisch, die er früher als Aethoxylchloräther bezeichnete.

Die richtige Formel für den Dichloräther ist demnach:

$$CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5\text{***)},$$

und für das Monochloracetal: $CH_2Cl.CH\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5.\end{cases}$

Durch Einwirkung von Wasser auf Dichloräther entsteht Monochloraldehydalkoholat — $CH_2Cl.CH\begin{cases}OC_2H_5,\\OH\end{cases}$ welches bei 95—96° siedet.

Von den auch hier, namentlich in der Wärme, gleichzeitig entstehenden Condensationsproducten ist das erste noch ohne erhebliche Zersetzung destillirbar. Es siedet bei ungefähr 165° und hat die Zusammensetzung $CH_2Cl.CH\begin{cases}OC_2H_5\\O\\OC_2H_5.\end{cases}$

Somit entspricht es dem von Glinsky†) beschriebenen Monochloraldehydhydrat $C_2H_3ClO + \frac{1}{2}H_2O$, dessen Constitution ohne

*) Ann. Chem. Pharm. 146, S. 232.

**) Diese Berichte III. S. 911.

***) Dieselbe Formel ist inzwischen von Abeljanz (diese Berichte 1871, S. 61) aufgestellt worden. Uebrigens ist die Angabe Lieben's durchaus richtig, dass der Dichloräther von Phosphorpentachlorid in der Kälte, oder in mässiger Wärme gar nicht angegriffen wird.

†) Diese Berichte III. S. 870.

Zweifel durch die Formel $CH_2Cl.CH\begin{cases}OH\\O\\OH\end{cases}$ $CH_2Cl.CH$ auszudrücken sein wird.

Ein Trichloräther als drittes Substitutionsproduct kann weder durch Einhalten einer bestimmten Temperatur bei der Einwirkung des Chlors rein gewonnen, noch durch fractionirte Destillation abgeschieden werden, da der Dichloräther das höchste Chlorungsproduct des Aethers ist, welches sich noch ohne wesentliche Zersetzung destilliren lässt. Auf einem Umwege kann man sich indess von der Anwesenheit des Trichloräthers überzeugen und von seiner Constitution Rechenschaft geben. Wenn man aus dem über 155° bleibenden Destillationsrückstand des rohen Dichloräthers mittelst Natriumäthylats ein Gemenge gechlorter Acetale herstellt, so gelingt es, aus diesem durch Fractionirung ziemlich reines Dichloracetal abzuscheiden. Ein solches zwischen 180 und 187° übergegangenes Product zeigte einen Chlorgehalt von 37,2 pCt., während reines Dichloracetal 38,0 pCt. enthält. Bei seiner Zersetzung mit Schwefelsäure wurde Dichloraldehyd erhalten.

Es folgt daraus mit Sicherheit, dass auf den Dichloräther als nächste Chlorungsstufe ein Trichloräther folgt, dem die Formel $CHCl_2.CHCl.O.C_2H_5$ ertheilt werden muss.

Als Tetrachloräther beschrieb schon Malaguti die Flüssigkeit, welche er durch Einwirkung von Chlor auf Aether bei etwa 90° erhielt.

Ein Tetrachloräther von der Formel $CCl_3.CHCl.O.C_2H_5$ *) muss bei der Einwirkung von Schwefelsäure Chloral geben. In der That beobachtete Malaguti**) die Entstehung dieses Körpers, nahm aber irrthümlich an, dass sich das Chloral als secundäres Nebenproduct schon in seinem rohen Tetrachloräther befunden habe.

Wenn bei 90° die Einwirkung des Chlors auf Aether absichtlich nicht bis zu Ende getrieben wird, so erhält man leicht eine Flüssigkeit, welche mit Schwefelsäure sehr erhebliche Mengen Chloral liefert und also einen Tetrachloräther von der obigen Formel als Gemengtheil enthält.

Das wirkliche Endproduct aber jener Einwirkung ist nicht Tetra-, sondern Pentachloräther. Derselbe bildet eine farblose, dickliche Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,645. Seine Reactionen zeigen, dass auch hier noch eine Aethylgruppe intact geblieben und seine

*) Mit diesem Tetrachloräther identisch wäre die Verbindung, welche Henry (diese Berichte IV. S. 101) durch Phosphorpentachlorid aus Chloralalkoholat erhalten zu haben angiebt. Sehr unwahrscheinlich ist dabei nur, dass dieser Körper sich mit Wasser, dann gar mit Sodalösung, soll waschen und schliesslich noch wiederholt bei 185—190° destilliren lassen, ohne zersetzt zu werden.

**) Ann. Chem. Pharm. 32, S. 21.

Constitution also durch die Formel $CCl_3 . CCl_2 . O . C_2H_5$ auszudrücken ist.

Auf die zweite Aethylgruppe erstreckt sich die Substitution erst unter dem Einfluss des directen Sonnenlichts.

In der Formel $\underbrace{CH_3}_{2.3.4} . \underbrace{CH_2}_{1.5} . O . CH_2 . CH_3$ bezeichnen nach dem Vorstehenden die beigefügten Zahlen die Reihenfolge, in welcher die Wasserstoffatome der ersten Aethylgruppe successive der Einwirkung des Chlors verfallen.

Ich bin noch beschäftigt, die Derivate der gechlorten Aether näher zu untersuchen.

---

68. Hermann Kämmerer: Ueber die Anwendung des Broms statt des Chlors zu analytischen Zwecken.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Da die Anwendung des Chlorwassers zur Fällung von Mangan, zum Nachweis von Nickel neben Kobalt und in vielen anderen Fällen nicht gut zu vermeiden ist, die leichte Zersetzbarkeit desselben aber häufige lästige Neudarstellung nöthig macht, so habe ich versucht, statt dieses das leicht vorräthig zu haltende und ohne Mühe darstellbare Bromwasser anzuwenden.

Der Erfolg entsprach meinen Erwartungen vollständig; die Wirkung ist in allen Fällen, in welchen sie auf der Bildung eines unterbromigsauren Salzes beruht, eine weit energischere als die von Chlorwasser, in Uebereinstimmung mit den Resultaten, welche Wöhler, Knop und Hüfner bei Anwendung der unterbromigsauren Alkalien zu einem anderen Zwecke erhielten.

Beispielweise sei erwähnt, dass Mangan unter denselben Bedingungen, unter denen es durch Chlor in der Wärme niedergeschlagen wird, durch Brom schon in der Kälte vollständig gefällt und sehr leicht theilweise zu Uebermangansäure oxydirt wird. Es ist daher zur vollständigen Ausfällung des Mangans auf diese Weise stets nothwendig, nach Zusatz eines Ueberschusses von Brom unter Zusatz von Alkohol zu erwärmen.

Bei einiger Uebung gelingt es sehr leicht, durch directes Eintragen von Brom mittelst einer feinen Pipette die Fällung auszuführen, ohne das Volum der Flüssigkeit zu vergrössern.

Die Nachweisung des Nickels neben Kobalt nach der ausgezeichneten Methode v. Liebig's in cyankalischer Lösung gelingt bei Anwendung von altem oder nicht sehr concentrirtem Chlorwasser häufig nicht gut; das Bromwasser hingegen versagt seine Dienste niemals.

---

69. Hermann Kämmerer: Ueber organische Schwefelsäurederivate.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Als Hr. Oppenheim vor einiger Zeit in dieser Gesellschaft die Mittheilung machte, dass er durch vergleichende Bestimmungen der Löslichkeit der sauren Bariumsalze der Schwefelbenzoësäure und Benzoschwefelsäure zur Ueberzeugung von der Identität beider Säuren gekommen sei, war ich ebenfalls durch eine vergleichende Untersuchung des Verhaltens der freien Säuren selbst, der sauren Barium- und Kupfersalze und der neutralen Natrium- und Bleisalze bereits zu dem gleichen Resultate gelangt. Seit der Umgestaltung unserer Ansichten über die Constitution der aromatischen Körper war mir die Identität beider Säuren wahrscheinlich geworden. Auch die beiden Reactionen ihrer Entstehung lassen sich als nahezu identisch ansehen, wenn man die Einwirkung von Benzoylchlorid auf schwefelsaures Silber als in folgende zwei Phasen zerfallend betrachtet:

$$1)\quad \begin{matrix} C_7H_5O\,.\,Cl \\ C_7H_5O\,.\,Cl \end{matrix} + Ag_2SO_4 = 2\,ClAg + \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O + SO_3$$

$$2)\quad \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O + SO_3 = C_7H_6O_2 + \underbrace{C_7H_4SO_4}_{\text{Schwefelbenzoësäureanhydrid.}}$$

Aus der Lösung des sauren schwefelbenzoësauren Bariums wird das Barium durch verdünnte Schwefelsäure nicht sofort und nicht vollständig ausgefällt. Aus diesem unerwarteten Verhalten erklärt sich die von Carius und mir gemachte falsche Beobachtung und Angabe, dass sich die wässerige Lösung der Benzoschwefelsäure beim Abdampfen unter Bildung von Schwefelsäure zersetze.

Die weitere Mittheilung meiner Beobachtungen werde ich an einem anderen Orte veröffentlichen, und ich erlaube mir hier noch anhangsweise einige Mittheilungen über andere Schwefelsäurederivate anzufügen. Wie schon von Carius und mir in unserer gemeinschaftlichen Abhandlung über die Benzoschwefelsäure angegeben wurde, sind noch eine Reihe anderer organischer Halogenverbindungen fähig, mit schwefelsaurem Silber unter Bildung von Schwefelsäurederivaten Umlegungen einzugehen. Ich habe nun begonnen, die Produkte dreier solcher Umlegungen, die bei Gegenwart von Wasser ungemein glatt und leicht vor sich gehen, zu studiren. Es sind dies die, welche Jodoform, Monochloressigsäure und Jodäthyl erleiden. Diese zersetzen sich, wie es scheint, ohne Bildung von Nebenprodukten. Aus Jodoform erhält man, nachdem dasselbe verschwunden ist, überschüssiges Silber durch Schwefelwasserstoff dieser durch Kohlensäure entfernt worden ist, nach dem Uebersättigen mit Bariumcarbonat und Einengen des Filtrates ein unter

dem Mikroskope in charakteristischen Blättchen erscheinendes Salz, welches die überraschendste Beständigkeit gegen alle Oxydationsmittel mit den Salzen der Methintrisulfonsäure gemein hat. Seine Zusammensetzung scheint jedoch nicht mit der des letzteren Salzes identisch zu sein, denn zwei Bariumbestimmungen des lufttrockenen Salzes gaben 46,90 und 46,82 pCt. Ba und bei 200° einen Wasserverlust von 3,32 pCt. H_2O, während das methintrisulfonsaure Barium 15 pCt. H_2O und wasserfrei 44,70 pCt. Ba verlangt.

Ich habe in zwei verschiedenen Darstellungen Salze erhalten, welche unter dem Mikroskope scheinbar verschiedene Formen zeigten; es liegt daher die Möglichkeit zweier isomerer oder zweier verschiedener Säuren vor. Die Wiederholung meiner Versuche mit sehr grossen Mengen Materials wird diese Frage zur Entscheidung bringen.

Wenn zwei Moleküle Monochloressigsäure mit einem Molekül schwefelsaurem Silber und einer passenden Menge Wasser am Rückflusskühler erhitzt werden, verschwindet nach etwa 24 Stunden alles Silber aus der Lösung, die dann nur noch sehr geringe Mengen von Schwefelsäure enthält, ohne dass die Bildung von Essigsäure dabei nachgewiesen werden könnte. In der Hoffnung, ein sehr beständiges Bariumsalz zu bekommen, verfuhr ich mit dem in Lösung befindlichen Produkte wie mit dem aus Jodoform erhaltenen. In der That ging ein Bariumsalz in reichlicher Menge in Lösung, allein bei dem Versuche, es daraus durch Abdampfen auf dem Wasserbade zu gewinnen, erlitt es eine partielle Zersetzung unter Bildung von kohlensaurem Barium und starker Gelbfärbung. Ich beschränkte mich darauf, zu constatiren, dass das theilweise in mit unbewaffnetem Auge erkennbaren Tafeln krystallisirte Salz, welches ich nicht frei von den Zersetzungsprodukten erhalten konnte, reichlich Schwefel enthielt. Die Darstellung von Blei-, Kupfer- und Silbersalzen liess sich ebenfalls nicht realisiren, da diese nach kurzem Stehen oder durch gelindes Erwärmen sich unter Bildung von Schwefelmetallen zersetzen. Durch Fällen mit Alkohol lässt sich indess das Barium- und Natriumsalz, wie es scheint, im unzersetzten Zustande erhalten. Leider reichte mein Material nicht hin, um weitere Versuche anzustellen.

Monochlorbenzoësäure ging auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre mit schwefelsaurem Silber keine Umlegungen ein.

Jodäthyl setzt sich dagegen sehr leicht um und bildet ein gut fassbares Produkt, das ich soeben unter den Händen habe. Ich beabsichtige, das Studium dieser Reaction noch weiter auszudehnen, und alsdann eingehender darüber zu berichten.

Nürnberg, den 4. März 1871.

70. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Schwefelstickstoffsäuren.

(Fortsetzung: Sulfaminsäuren.)

(Eingegangen am 13. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

An das Schwefelstickstoffsalz, welches ich in meiner vorigen Mittheilung unter dem Namen von disulfhydroxyazosaurem Kali kurz beschrieben habe, schliesst sich genetisch eine weitere Verbindung an, die ich ihrer Zusammensetzung entsprechend als:

Sulfhydroxylaminsaures Kali $(NO_2H_2).(SO_3K)$,

bezeichne. Dieselbe entsteht aus dem disulfhydroxyazosaurem Salz bei allen den früher für dasselbe angegebenen Zersetzungen: so namentlich beim freiwilligen Zerfall seiner reinen Krystalle, beim Kochen seiner wässrigen Lösung und bei der Einwirkung verdünnter Säuren. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$(NOH).2(SO_3K) + H_2O = KHSO_4 + (NOH_2)\ (SO_3K).$$

Nach derselben soll gerade die Hälfte des Schwefelgehaltes des disulfhydroxyazosauren Kali's als Schwefelsäure ausgeschieden werden, und der Berechnung gegenüber, die 10,49 pCt. verlangt, wurden als Mittel mehrerer Bestimmungen 10,9 pCt. Schwefel als Schwefelsäure gefunden.

Es lässt sich das sulfhydroxylaminsaure Kali von dem sauren schwefelsauren Kali nicht direct durch einfache Krystallisation trennen: beide Salze scheinen etwa gleiche Löslichkeit in Wasser zu besitzen, und man muss daher den Umweg mittelst der Darstellung des Barytsalzes einschlagen. Durch Chlorbarium entfernt man zuerst die Schwefelsäure aus der sauren Lösung und erhält nun aus dem Filtrat auf Zusatz von Barythydrat den in Wasser unlöslichen Niederschlag von sulfhydroxylaminsauren Baryt, sobald die freie Säure abgestumpft ist. Allein diese Barytverbindung scheint keine constante Zusammensetzung zu haben, sie enthält stets mehr Baryum, als der oben gegebenen Formel des Kalisalzes entspricht: Man zersetzt sie durch verdünnte Schwefelsäure in der Kälte, wobei die Sulfhydroxylaminsäure unverändert in die wässrige Lösung geht, und neutralisirt die letztere mit kohlensaurem Kali.

Durch diese Eigenschaft, im freien Zustand, wenigstens in kalter wässriger Lösung, selbst bei Gegenwart freier Säure bestehen zu können, ist die Sulfhydroxylaminsäure von allen anderen (angenommenen) Schwefelstickstoffsäuren, soweit ich sie bis jetzt kennen gelernt habe, auf das Wesentlichste unterschieden, denn alle die anderen zerfallen, sobald ihren Salzen die Base entzogen wird, augenblicklich. Und wie andererseits die übrigen Schwefelstickstoffsalze, die sulfammonsauren sowohl, wie die sulfoxyazosauren, durch die Gegenwart von freiem Kalihydrat an Beständigkeit gewinnen, derart, dass manche von ihnen nur

in stark alkalischen Flüssigkeiten, also wahrscheinlich nur unter dem Einfluss von überschüssigem Kali bestehen können — so zeichnen sich dem gegenüber die sulfhydroxylaminsauren Verbindungen dadurch aus, dass sie im Gegentheil durch Kochen mit freiem Kali schnell vollkommen zersetzt werden. Bei dieser letzteren Zersetzung der Sulfhydroxylaminsäure durch Kochen mit Kali wird, wie ich analytisch belegt habe, sämmtlicher Schwefel in Schwefelsäure übergeführt, allein für den Stickstoff, das heisst für die Verbindungen, in denen dieser aus der Reaction hervorgeht, scheinen die Verhältnisse complicirterer Natur zu sein: Ammoniak wird freilich stets entwickelt, aber die Menge desselben ist meinen Bestimmungen nach keine constante, und ich fand sie in den Grenzen von $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{2}$ des ganzen Stickstoffgehaltes schwankend; daneben wird freier Stickstoff und wahrscheinlich Stickoxydul entwickelt. Erinnern nun schon diese Thatsachen ganz entschieden an die Resultate, zu denen Lossen (Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 237), bei seinen Untersuchungen über das Hydroxylamin, für die Zersetzung desselben durch Kalihydrat gelangte, so tritt die Uebereinstimmung noch schlagender hervor durch die Reactionen, welche eine mit etwas freiem Kali versetzte Sulfhydroxylaminsäure-Lösung gegen leicht reducirbare Metallsalze, namentlich Kupfer- und Silbersalze, zeigt. Und ich halte danach ohne jegliches Bedenken die hier beschriebene Säure, wie ich es auch durch den Namen Sulfhydroxylaminsäure ausgedrückt habe, in der That für die hydroxylirte Aminsäure der Schwefelsäure, entsprechend der Strukturformel:

$$\begin{array}{l} N\begin{matrix}OH\\H\end{matrix} \\ \dot{S}O_3H. \end{array}$$

Mit dieser Sulfhydroxylaminsäure ist also nun wenigstens ein Glied einer dritten Reihe von Schwefelstickstoffsäuren nachgewiesen. Die hierher gehörigen Verbindungen, zu denen namentlich auch die bis jetzt noch hypothetische Aminschwefelsäure: $(NH_2).(SO_3H)$ zu rechnen ist, fasse ich vorläufig unter dem Namen Sulfaminsäure zusammen. Von den Sulfaminsäuren und den Sulfoxyazosäuren, in denen nach meiner Ansicht unzweifelhaft fünfwerthiger Stickstoff enthalten ist, halte ich sie wesentlich dadurch verschieden, dass in ihnen dreiwerthiger Stickstoff anzunehmen ist. —

Freiburg i. B., 10. März 1871.

---

71. H. Salkowski: Ueber die Constitution der Chrysanissäure.

(Eingegangen am 13. März 1871; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Kekulé habe ich eine Reihe von Versuchen unternommen, welche die Aufklärung der Constitution

der Chrysanissäure zum Zweck haben. Wenngleich die in Bonn begonnene und im hiesigen Universitäts-Laboratorium fortgesetzte Untersuchung noch nicht zum vollständigen Abschluss gelangt ist, so halte ich es doch für geeignet, die bis jetzt gewonnenen Resultate, welche im Wesentlichen die Lösung der gestellten Aufgabe enthalten, hier vorläufig mitzutheilen.

Die Chrysanissäure, ein Product der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Nitroanissäure, erhielt von Cahours*), ihrem Entdecker die Formel $C_7H_5N_3O_7$, welche der Zusammensetzung des Trinitrocressols entspricht. Beilstein und Kellner**) zeigten später, dass der Chrysanissäure die um 1 Atom Sauerstoff ärmere Formel $C_7H_5N_3O_6$ zukomme, wonach sie die Zusammensetzung des Trinitrotoluols besitzt, von dem sie jedoch, wie sich aus der Vergleichung mit dem eigens zu diesem Zweck von Wilbrand dargestellten Trinitrotoluol ergab, verschieden ist. Beilstein und Kellner stellten u. A. durch Reduction mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff eine Amidochrysanissäure von der Formel $C_7H_7N_3O_4$ und aus dieser eine Azoamidochrysanissäure $C_7H_4N_4O_4$ dar, welche durch Einwirkung von Ammoniak in einen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_6O_9$ überging.

Im Anschluss an diese Abhandlung veröffentlichte dann Erlenmeyer***) seine Ansicht über die Constitution der Chrysanissäure, nach welcher dieselbe dem Nitroform analog constituirt ist und die Formel

$$NO[C_7H_4(NO_2)_2]OH$$

besitzt, welche sie als eine Salpetersäure erscheinen lässt, in der 1 Atom Sauerstoff durch das zweiwerthige Dinitrotoluylen ersetzt ist.

Meine Versuche haben mich zu der Formel

$$C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2COOH$$

geführt, wonach die Chrysanissäure als Amidodinitrobenzoësäure zu bezeichnen ist.

Diese Auffassung stützt sich auf folgende drei Reactionen:

1) Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man ein Amidoderivat von der Formel

$$C_7H_9N_3O_2,$$

welches mit Chlorwasserstoffsäure die Verbindung

$$C_7H_9N_3O_2, 2HCl$$

bildet, die ihrerseits mit Zinnchlorür eine in wohlausgebildeten monoklinen Krystallen zu erhaltende Verbindung von der Formel

$$C_7H_9N_3O_2, 2HCl + 2SnCl_2$$

eingeht.

*) Ann. Chem. Pharm. LXXIX, 308.
**) Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 164.
***) Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 665.

Da bei hinreichend langer Einwirkung von Zinn und Salzsäure sämmtliche Nitrogruppen organischer Verbindungen reducirt zu werden pflegen, so spricht die angeführte Reaction für die Anwesenheit von nur zwei derartigen Gruppen in der Chrysanissäure, welche hiernach die Formel

$$C_7 H_5 N (N O_2)_2 O_2$$

bekäme.

2) Rauchende Salzsäure führt die Chrysanissäure bei 200° in eine einbasische Säure von der Zusammensetzung

$$C_7 H_3 Cl_3 O_2,$$

d. h. in Trichlorbenzoësäure über. Hiermit ist ihre Auffassung als Carbonsäure bewiesen.

Die Reaction, ursprünglich in der Absicht unternommen, die Gegenwart etwaigen Oxymethyls zu erkennen, ist insofern interessant, als sie der erste meines Wissens beobachtete Fall einer Ersetzung von Nitro-Gruppen durch Chlor bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure ist. Man könnte für dieselbe die Gleichung

$$3 C_7 H_5 N_3 O_6 + 11 HCl = 2 C_7 H_3 Cl_3 O_2 + 5 N H_4 Cl + 2 N_2 + 7 CO_2$$

aufstellen; in der That wurden Chlorammonium, Stickstoff und Kohlensäure unter den Producten der Reaction beobachtet.

Die erhaltene Trichlorbenzoësäure, durch die Analyse der freien Säure, des Silber-, Kalk- und Barytsalzes bestätigt, ist mit der von Jannasch*) durch Oxydation des Trichlortoluols, sowie von Beilstein**) durch Oxydation des Trichlortoluoltrichlorids und durch Einwirkung von Chlorkalk auf Benzoësäure erhaltenen isomer. Sie schmilzt bei 203° (Beilstein's Säure bei 163°), ihr Kalk- und Barytsalz krystallisiren mit resp. 6 und 4 Mol. Wasser (bei Beilstein mit resp. 2 und 3½ Mol.), welche sie über Schwefelsäure nicht verlieren. Der Aethyläther schmilzt bei 86° (dort bei 65°).

Wendet man die durch diese zweite Reaction gewonnene Erfahrung auf das Reductionsproduct durch Zinn und Salzsäure an, so erhält dasselbe die Formel

$$C_6 H_4 N (N H_2)_2 C O O H,$$

für welche auch der Umstand spricht, dass dasselbe noch das Verhalten einer Säure zeigt, z. B. ein krystallisirbares Ammoniaksalz liefert.

Für die Chrysanissäure selbst ergiebt sich die Formel

$$C_6 H_4 N (N O_2)_2 C O O H.$$

In beiden muss das dritte Stickstoffatom, wenn man die Chrysanissäure auf das Benzol beziehen will, in Form einer Amidogruppe enthalten sein, so dass die Chrysanissäure die Formel

$$C_6 H_2 (N H_2) (N O_2)_2 COOH,$$

*) Ann. Chem. Pharm. CXLII, 301.
**) Ann. Chem. Pharm. CLII, 234.

und ihr Diamidoderivat die Formel

$$C_6H_2(NH_2)_3\,COOH$$

bekäme.

3) Da nach der Bildungsweise der Chrysanissäure die Anwesenheit einer Amidogruppe in derselben eine gewisse Unwahrscheinlichkeit zu besitzen schien, so wurde sie noch der Einwirkung der salpetrigen Säure unterworfen, Ein Diazoderivat zu erhalten gelang nicht, dagegen ging die Säure bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die kochende wässrige Lösung in Dinitrooxybenzoësäure

$$C_7H_4N_2O_7$$

über. Die Reaction verläuft sehr glatt und liefert eine sich der theoretischen nähernde Ausbeute. Die Säure, welche aus der wässrigen Lösung in oft über zollgrossen gelblichen rhombischen Tafeln erhalten wird, schmilzt unter Zersetzung bei etwa 235°, der durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung dargestellte Aethyläther (feine farblose Nadeln, die sich in der Luft gelb färben) bei 84°. Von Salzen habe ich bis jetzt nur das Silbersalz und auch dieses nicht in völlig reinem Zustand dargestellt. Gleichwohl spricht seine Analyse für die zweibasische Natur der Säure.

Die Eigenschaften der so erhaltenen Dinitrooxybenzoësäure sind verschieden von denen der Dinitrosalicylsäure und der von Barth*) dargestellten Dinitroparaoxybenzoësäure, soweit die der letzteren beschrieben sind. Ihre Derivate beabsichtige ich einem genaueren Studium zu unterziehen.

Ebenso behalte ich einer späteren Mittheilung meine in Betreff der Chrysanissäure selbst gewonnenen Erfahrungen, so wie die Resultate der Versuche vor, welche ich, in Verfolgung der oben erwähnten Reaction über die Einwirkung von Salzsäure auf andere Nitrokörper anzustellen gedenke. Bis jetzt habe ich in dieser Beziehung die Nitrobenzoësäure und die Pikrinsäure einem Versuche unterworfen, von denen die erste unverändert bleibt, die zweite ein chlorhaltiges Product liefert, das nach einer vorläufigen Chlorbestimmung Monochlordinitrophenol zu sein scheint.

Was schliesslich die Deutung der von Beilstein und Kellner dargestellten Azoderivate betrifft, so kann man die Azoamidochrysanissäure $C_7H_4N_4O_4$ als

$$C_6H_2\left\{\begin{array}{l} NH_2 \\ NO_2 \\ N{=}{=}N \\ COO \end{array}\right.$$

und die daraus durch wässriges Ammoniak unter Wasseraufnahme und

*) Zeitschrift f. Chem. 1866, 645.

Verlust von Stickstoff entstehende Verbindung $C_{14}H_{10}N_8O_9$ entweder als eine Azoxysäure

$$C_6H_2\left\{\begin{matrix} NH_2 & & NH_2 \\ NO_2 & & NO_2 \\ N & O & N \\ COOH & & COOH \end{matrix}\right\}C_6H_2$$

oder als Anhydrid einer Hydrazosäure

$$C_6H_2\left\{\begin{matrix} NH_2 & & NH_2 \\ NO_2 & & NO_2 \\ NH & & NH \\ COO & O & COO \end{matrix}\right\}C_6H_2$$

betrachten. Ihr Verhalten gegen Ammoniak und Säuren, welches das einer Säure ist, spricht mehr für die erste Auffassung. Vielleicht verbreiten auch hierüber weitere Versuche Licht.

Königsberg den 12. März 1871.

---

72. Rud. Boettger und Theodor Petersen: Ueber einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons.

(Eingegangen am 13. März: verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Das Anthrachinon nitrirt sich bekanntlich nicht beim Behandeln mit Salpetersäure, wohl aber wird bei der Oxydation des Anthracens mit Salpetersäure neben Anthrachinon ein dinitrirtes Anthrachinon erhalten, Anderson's Binitrooxanthracen, Fritsche's Oxybinitrophoten, welches mit Anthracen violette schiefrhombische Blätter bildet, sich überhaupt mit vielen Kohlenwasserstoffen zu charakteristischen Verbindungen vereinigt, daher auch den Namen „Reactif" erhalten hat.

1. So indifferent sich das Anthrachinon gegen Salpetersäure allein zeigt, ebenso leicht wird es durch ein Gemisch von englischer Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure nitrirt, was schon Fritsche bekannt war und kürzlich Liebermann*) bestätigte, auch der eine von uns schon vor einiger Zeit**) angegeben hat. Der hierbei erhaltene Körper, welcher nach unseren neuerdings ausgeführten Analysen sich wirklich als ein Dinitroanthrachinon erwiesen hat, fällt aus seiner salpeterschwefelsauren Auflösung durch Eingiessen in Wasser in gelblichweissen Flocken aus, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Benzol schwer, noch schwerer in Aether löslich sind und aus diesen Lösungsmitteln in kleinen monoklinoëdrischen, körnigen, beinahe farblosen Kryställchen erhalten werden können. Bei etwa 252° backt es zu einer braunen Masse zusammen, woraus in höherer Temperatur allmälig, aber unter theilweiser Verkohlung des Rückstandes gelbe

*) Diese Berichte III. 905.

**) Jahresber. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M. 1868/69, 78.

bis bräunliche, nadelförmige, oft kreuzförmig oder schwalbenschwanzartig verwachsene, auch wohl sägenförmig aneinandergereihte Krystalle von ähnlichen Formen wie die aus Lösungsmitteln erhaltenen sublimiren. Mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen bildet dieser Körper, wie schon Fritsche angiebt, krystallisirte Verbindungen, welche wir indessen nicht näher untersuchten, da Fritsche sich die Bearbeitung dieses Gegenstandes vorbehielt. Auch wir haben eine ähnlich ausgezeichnete violette Verbindung, wie solche das Reactif mit Anthracen liefert, in diesem Falle nicht beobachtet.

Dieses Dinitroanthrachinon, welches beim Behandeln mit schmelzendem Aetzkali reichliche Mengen von Alizarin liefert, die beiden Nitrogruppen also offenbar in der Stellung der beiden Hydroxyle des Alizarins enthält, diente uns zur Gewinnung mehrerer bemerkenswerther neuer Abkömmlinge.

2. Dass dieser Nitrokörper mit Zink und Essigsäure eine rothe Lösung giebt, war schon Fritsche bekannt. Wir wandten zum Reduciren der Nitrogruppen zwei Reagentien an, welche wir überhaupt für ähnliche Fälle besonders empfehlen, nämlich eine kalische Zinnoxydullösung und eine Auflösung von krystallisirtem Natriumsulfhydrat, letztere dem zu gleichen Zwecken gebrauchten Ammoniumsulfhydrat häufig vorzuziehen. Mit Hülfe dieser oder auch anderer Reductionsmittel verwandelt sich unser Dinitroanthrachinon leicht in das entsprechende Diamidoanthrachinon, dessen der eine von uns als „Anthracenorange" bereits Erwähnung gethan hat.*) Zu seiner Darstellung bedient man sich am besten einer Auflösung von Natriumsulfhydrat. Beim Erwärmen damit entsteht zuerst eine tief smaragdgrüne Flüssigkeit, aus welcher sich das neue Amid als lebhaft zinnoberrothes Pulver sehr bald ausscheidet. In Weingeist, Aether, Essigäther und anderen Lösungsmitteln ist es mit hyacinth- bis himbeerrother Farbe mehr oder weniger leicht auflöslich, kaum in Wasser, reichlich in Säuren, namentlich concentrirten; aus verdünnten Säurelösungen scheidet es sich allmälig wieder pulvrig ab, seine basischen Eigenschaften sind überhaupt nur schwach. Es schmilzt bei 236° zu einer dunkelkirschrothen Flüssigkeit mit grünlichem Oberflächenreflex nach dem Erkalten; schon unter dieser Temperatur sublimirt es in prächtigen, granatrothen, oft federförmig vereinigten flachen Nadeln mit grünlichem Flächenschein. Auch aus Weingeist und Aether krystallisirt es in kleinen Nadeln. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als lange rechtwinklige, wahrscheinlich rhombische Prismen (die beiden vertikalen Pinakoide mit der Endfläche). Beim Schmelzen mit ätzendem Alkali entsteht reichlich Alizarin.

3. Es schien uns von Interesse, die Azotirung dieses Diamides

*) Jahresber. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M. 1868/69, 78.

vorzunehmen. In saurer wässriger Lösung erschien solches wegen der geringen Auflöslichkeit des Amides in verdünnten Säuren unthunlich, auch eine concentrirte saure Lösung führte nicht zum Ziele, ebenso wenig eine alkoholische, in welcher sich zwar ein azotirter Abkömmling bildet, aber grösstentheils aufgelöst bleibt und durch längere Einwirkung der salpetrigen Säure unter Anthrachinonbildung zerlegt wird. In Anbetracht der schon von Griess*) beobachteten ähnlichen Rückbildung von Benzol aus Salpetersäurediazobenzol in weingeistiger Lösung kann das nicht auffallen. Bei Anwendung von Aether oder Essigäther als Lösungsmittel haben wir dagegen einen eigenthümlichen Azokörper erhalten.

Leitet man einen Strom salpetriger Säure in die ätherische (oder essigätherische) Auflösung des Amides, so erfolgt alsbald die Ausscheidung eines zarten bräunlich-violetten, leicht veränderlichen und in etwas erhöhter Temperatur (68° beobachtet) unter starkem Aufblähen von voluminöser Kohle schwach verpuffenden Pulvers.

Analysen mehrerer Darstellungen entsprechen der Formel $C_{14}H_6N_4O_4$. In Weingeist und auffallender Weise schon in Wasser löst sich dieser Körper mit schön violetter Farbe, ist aber unlöslich in Aether. Wird seine violette wässrige (oder alkoholische) Auflösung gekocht oder längere Zeit in der Kälte stehen gelassen, so fällt ohne merkliche Stickstoffentwickelung neben einem braunen Zersetzungsprodukt regenerirtes Diamid nieder. Wir glauben daher, unseren Körper als ein Dinitrosoamidoanthrachinon mit zweimal der einwerthigen Gruppe $N\left\{\begin{matrix}H\\NO\end{matrix}\right\}$ oder gemäss den Erfahrungen von Graebe und Ludwig bei gewissen Naphtolverbindungen als ein Dioximidoamidoanthrachinon mit zweimal der einwerthigen Gruppe $N\left\{\begin{matrix}HN\\O\end{matrix}\right\}$ ansprechen und den genannten Reaktionen folgenden Ausdruck geben zu müssen:

$$C_{14}H_6(NH_2)_2O_2 + 2NHO_2 = C_{14}H_6\left(N\left\{\begin{matrix}HN\\O\end{matrix}\right\}\right)_2O_2 + 2H_2O.$$

$$C_{14}H_6\left(N\left\{\begin{matrix}HN\\O\end{matrix}\right\}\right)_2O_2 + 2H_2O = C_{14}H_6(NH_2)_2O_2 + 2NHO_2.$$

Den von Kekulé in seinem Lehrbuch bereits angeführten drei Fällen der Azotirung eines Diamides wäre demnach ein eigenthümlicher vierter hinzuzufügen. Auch die Farbnatur würde sich bei dem neuen Derivate nach den Bemerkungen von Graebe und Liebermann**) gut erklären; Stickstoff mit nicht zu vielem Sauerstoff und verhältnissmässig wenig Wasserstoff pflegt eben einen aromatischen Farbstoff zu veranlassen. Beim Behandeln mit Aetzkali erfolgt Alizarinbildung.

*) Ann. Chem. Pharm. CXXXVII. 68.
**) Diese Berichte I. 106.

Beim Einleiten eines kräftigen Stromes von salpetriger Säure in die essigätherische Auflösung des Diamides wurde einmal die Ausscheidung eines braunen harzigen, schon beim Reiben unter starker Stickgasentbindung, Aufblähung und Russbildung explodirenden, ebenfalls mit ätzendem Alkali Alizarin liefernden Körpers beobachtet. Er konnte nicht wieder erhalten werden, ist aber vielleicht Tetraanthrachinonnitrit gewesen.

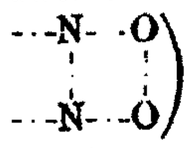
4. Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten unseres Dinitroanthrachinons gegen concentrirte Schwefelsäure, bei deren Einwirkung ein schöner, violettrother Farbstoff in grosser Menge gebildet wird. Zur Darstellung desselben wird das Dinitroanthrachinon in einem Uebermass englischer Schwefelsäure (etwa 1 Th. in 18 Th.) aufgelöst und im Sandbade erwärmt. Bei ungefähr 200° beginnt eine mässige Entwickelung von schwefliger Säure, dabei wird die zuerst braungelbe Flüssigkeit tief braunroth. Bei heftiger werdender Reaktion entfernt man eine Zeit lang die Wärmequelle, erwärmt darauf langsam weiter, bis die Flüssigkeit zur Ruhe gekommen und die Entbindung von schwefliger Säure aufgehört hat. Die Masse wird sodann in kaltes Wasser geschüttet, die gefällten dunkel bräunlichrothen Flocken werden sehr gut ausgesüsst, wiederholt in verdünntem Alkali aufgelöst und durch Säure wieder gefällt, endlich aus weingeistiger Auflösung durch langsames Verdampfen wieder ausgebracht. Eine schwarze humöse Masse, sowie eine kleine Menge eines ähnlichen, aber mit noch mehr blauer Farbe und schwerer in Alkalien (wir bedienten uns mit gutem Erfolg des Ammons) löslichen Farbstoffes bleibt dabei zurück.

Der sehr beständige neue Farbstoff, welcher auch bei Behandlung von Anthrachinon mit einem Uebermass von concentrirter Schwefelsäure und wenig Salpetersäure (etwa 16—18 Th. engl. Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure von 1.50) erhalten werden kann*), ist ein wenig mit pfirsichblüthrother Farbe in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, schwerer in Benzol mit prachtvoll rothvioletter Farbe löslich; er scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln beim langsamen Verdunsten krystallinisch körnig violettroth, beim schnelleren Verdampfen, namentlich aus Weingeist, in violettbraunen, wie gewisse Goldkäfer metallisch glänzenden Krusten ab. Concentrirte Essigsäure löst ihn mit schön fuchsinrother, concentrirte Schwefelsäure mit tief hyazinthrother, Alkalien, auch Ammoniak (weniger lebhaft) mit violettblauer Farbe. Beim Erhitzen schmilzt er zu einer violettrothen Flüssigkeit, aber nur ein kleiner Theil sublimirt violettroth krystallinisch, das Meiste verkohlt dabei.

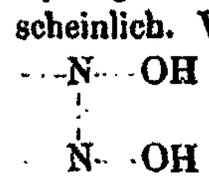
*) Diese Reaction, deren inzwischen auch Graebe und Liebermann Erwähnung thaten, wurde schon vor zwei Jahren von H. Gutzkow in meinem Laboratorium beobachtet.
Petersen.

Die Analysen entsprechen der Zusammensetzung $C_{14}H_8N_2O_4$. Dieser die Baumwolle auch ohne Beize violettfärbende Körper entwickelt mit schmelzendem Aetzkali Ammoniak; die Masse bleibt lange violettblau (Alizarin konnte bislang darin nicht constatirt werden), bis sie sich unter Verkohlung weiter verändert. Bei Behandlung mit Zink und Schwefelsäure tritt allmälige Entfärbung und Zersetzung ein.

Kürzlich hat nun Liebermann*) gezeigt, dass bei der Behandlung von gewöhnlichem Dinitronaphtalin mit Schwefelsäure und wenig Zink (Roussin's Methode) wirklich Naphtazarin, ein Dihydroxylnaphtochinon entsteht. Von ähnlicher Einwirkung ist die concentrirte Schwefelsäure wohl auch hier auf die Nitrogruppen, da die Chinongruppirung aber schon vorhanden, so konnten die beiden Stickstoffgruppen wohl leichter, wenn auch verändert erhalten bleiben; vielleicht sind sie in Imidogruppen verwandelt und unser Farbstoff ein Diimidodihydroxylanthrachinon. Die Zusammensetzung passt auch auf ein Dinitrosoanthrahydrochinon oder Diazodioxyanthrahydrochinon (mit zwei Stickstoffatomen und zwei Sauerstoffatomen in enger Verbindung



Zu einer solchen Auffassung liegt aber bis jetzt keine Berechtigung vor, bei der ersteren schon wegen der Unbeständigkeit der Nitrosogruppe, bei der zweiten wegen der eigenthümlichen Lagerung; überdies sind beide Formeln bei Berücksichtigung der schwierigen Hydrogenisirung des Sauerstoffpaares im Anthrachinon nicht wahrscheinlich. Weiter erscheint auch noch die doppelte Oximidogruppirung



im Anthrachinon denkbar, den neueren Arbeiten über indigoartige Farbstoffe gemäss endlich eine zu verdoppelnde Formel nicht unmöglich. Mit weiteren Versuchen zur Aufklärung der Natur dieses Farbstoffes ist der eine von uns noch beschäftigt.

Frankfurt a. M., 11. März 1871.

---

73. C. Liebermann: Bemerkung zu der Abhandlung der HH. Böttger und Petersen „über einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons".

In der Untersuchung verschiedener Anthracenabkömmlinge behufs eines Nachtrags zu unserer Arbeit (Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII. 257) in Gemeinschaft mit Graebe begriffen, habe ich mich seit längerer Zeit mit dem Binitroanthrachinon (aus Anthrachinon) und dessen Reactionen

*) Diese Berichte III. 905.

in derselben Richtung wie die HH. Böttger und Petersen beschäftigt, und theile aus dieser noch nicht abgeschlossenen Arbeit Einiges mit, um uns die weitere Ausführung unserer Versuche zu wahren.

Durch Zinn- und Salzsäure wird das Binitroanthrachinon sehr leicht in ein Reductionsprodukt verwandelt, welches sich beim Kochen der aus der Reaction hervorgehenden Masse mit Wasser als rothes Pulver abscheidet. Es hat die Zusammensetzung des Biamidoanthrachinons, löst sich nur in den concentrirten Säuren, krystallisirt hübsch aus Benzol und sublimirt sehr gut in langen haarförmigen Nadeln. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, liefert es keinen Farbstoff, was für die Feststellung des Vorganges bei der Naphtazarinbildung von Wichtigkeit ist. Beim Schmelzen mit Kali erhält man eine blaue Lösung. Dieser Farbstoff, welchen B. und P. für Alizarin ansprechen, zeigt isolirt namentlich bei der Sublimation und dem Stehen der kalischen Lösung an der Luft gewisse Abweichungen, welche mich an seiner Identität mit Alizarin zweifeln lassen. Dieselbe Verbindung wird aus den durch Einwirkung salpetriger Säure auf Biamidoanthrachinon erhaltenen Produkten beim Schmelzen mit Kali erzeugt; beim Kochen mit wässeriger Lauge erhält man dagegen eine gelbe Lösung, so dass man eine nur theilweise Umwandlung der NH_2-Gruppen durch salpetrige Säure annehmen muss.

Den Farbstoff, welcher sich durch Erhitzen von Binitroanthrachinon mit Schwefelsäure bildet, habe ich schon früher erwähnt. Aber da er als schwarzes, nicht krystallisirendes Pulver erhalten wird, schienen die Beweise für seine Reinheit allzu zweifelhaft, um ihn in diesem Zustande zu analysiren. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° dagegen wird er als lockeres Aggregat dunkler Krystallnadeln erhalten, die in diesem Zustande, obwohl unter bedeutender Verkohlung sublimiren. Man erhält metallgrünglänzende Nadeln, in mancher Hinsicht dem Naphtazarin gleichend. Sie enthalten Stickstoff, obgleich wie es scheint nicht in bedeutender Menge. Erwähnenswerth ist die Farbe des Dampfes dieser Verbindung, welcher dem Indigodampf täuschend gleicht.

Die mannigfachen Formeln der Herren B. und P. zu discutiren, bietet sich vielleicht später Gelegenheit.

---

74. Hugo Schiff: Ueber Natur und Constitution der Gerbsäure.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Frage nach der Natur der Gerbsäure hat die Chemiker schon vielfach beschäftigt, und nur über wenige andere Fragen liegen so verschiedenartige, scheinbar sich widersprechende Angaben vor. Es

ist offenbar, dass die rohe Gerbsäure Glykose enthält, und dass diese nicht als blosser Gemengtheil in ihr vorhanden ist. Es ist Thatsache, dass der Zuckergehalt von verschiedenen Forschern sehr wechselnd gefunden wurde, und dass man denselben durch geeignete Reinigungsverfahren auf nur wenige Procente reduciren kann, ohne dass die Gerbsäure nur im geringsten veränderte Reactionen zeigte. Während die Einen die Gerbsäure als Glykosid ansprechen, glauben sich die Anderen vollkommen berechtigt, ihre Glykosidnatur zu leugnen, und es bleibt uns immer die schon seit langer Zeit aufgeworfene und noch nicht beantwortete Frage: Welches ist die Natur und die Constitution der Gerbsäure?

Die folgende Mittheilung wird geeignet erscheinen, einen Beitrag zur endlichen Lösung dieser Frage zu liefern. Mischt man wohlgereinigte und gut krystallisirte bei 110° getrocknete Gallussäure mit Phosphoroxychlorid bis zur Consistenz einer Emulsion und erhitzt diese im Wasserbade zuerst auf 100°, später im Oelbade bis 120°, so erfolgt reichliche Entwickelung von Salzsäure, welche schliesslich sehr nachlässt. Die Gallussäure ist in ein gelbes Pulver verwandelt, welches man zunächst durch Decantation mehrmals mit wasserfreiem Aether wäscht. Vom Rückstand entfernt man den Aether durch gelindes Erwärmen und löst ihn dann in wenig Wasser. Nach zwölf Stunden sammelt sich am Boden eine Krystallisation von unverändert gebliebener Gallussäure (etwa 10 pCt. der angewandten Menge). Sättigt man die davon abgegossene gelbrothe Lösung mit gepulvertem Kochsalz, so erstarrt die ganze Masse; man fügt mehr Kochsalz zu und erreicht hierdurch, dass die gefällte Masse sich zu einer harzartigen Masse zusammenzieht, von welcher der grösste Theil der Salzlösung abgegossen werden kann. Man wäscht noch zweimal mit Salzlösung, trocknet die Harzmasse unter der Luftpumpe vollkommen aus, löst in wenig absolutem Weingeist zur Trennung vom Kochsalz, fügt zur alkoholischen Lösung ein mehrfaches Volum Aether, filtrirt, destillirt den Aether ab und trocknet den amorphen Rückstand im Vacuum aus.

Der firnissartig eintrocknende, etwas gefärbte (aber fast farblos zu erhaltende) Rückstand zeigt sämmtliche Reactionen, Löslichkeitsverhältnisse, physikalische Eigenschaften, Geschmack etc., welche man gewöhnlich als für Gerbsäure charakteristisch betrachtet. Es ist die erste vollkommen zuckerfreie Gerbsäure. Sie wurde durch Kochen mit Salzsäure gänzlich in krystallisirte Gallussäure, und diese ein zweites Mal in Gerbsäure übergeführt.

In verschiedenen Portionen fand ich bis jetzt:

51,7—52,3 C. und 3,8—4,1 H.

Die Frage nach der Natur der Gerbsäure beantwortet sich hiernach:

Die Gerbsäure ist ein alkoholisches Anhydrid der Gallussäure, höchst wahrscheinlich Digallussäure.

Die Beziehung zwischen beiden Säuren spricht sich in folgenden Formeln aus:

$$C^6H^2\begin{cases}CO.OH\\OH\\OH\\OH\end{cases} \qquad\qquad C^6H^2\begin{cases}CO.OH\\OH\\OH\\O\end{cases}\begin{matrix}\\ \\ \\ \\ \end{matrix}\begin{cases}OH\\OH\\CO.OH\end{cases}$$

Gallussäure — Gerbsäure.

Die in den Gerbsäure gebenden Pflanzen enthaltene Verbindung ist wahrscheinlich ein sehr leicht zersetzbares Glykosid einer Polygallussäure, vielleicht von der von Strecker vorgeschlagenen Zusammensetzung. Die am wenigsten gereinigte Gerbsäure wäre hiernach die reinste. Mit der Formel von Strecker kann das Zerfallen in Glykose, Ellagsäure und Digallussäure gewissermaassen erklärt werden, wie ich dies später in einer ausführlicheren Abhandlung zeigen werde. Bis jetzt habe ich mittelst Phosphoroxychlorid aus Gallussäure keine Ellagsäure erhalten, wie auch Digallussäure bei ihrer Umwandlung in Gallussäure keine Ellagsäure liefert. Reine Gerbsäure hat mir aber beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid bei 130—140° etwas Ellagsäure geliefert. Letztere scheint ein erstes alkoholisches Anhydrid der Digallussäure zu sein, wenn sie nicht etwa einer höher condensirten Polygallussäure entspricht.

Ich darf nicht vergessen hier daran zu erinnern, dass J. Löwe bereits vor zwei Jahren eine sich wie Gerbsäure verhaltende Substanz durch Zersetzung von gallussaurem Silber, und Ellagsäure durch Behandeln von Gallussäure mit Arsensäure erhalten hat. Es konnten diese Resultate nicht zur Erkenntniss der Constitution der Gerbsäure führen, weil Löwe diese Zersetzungen als Oxydationsprocesse auffasste. Ich werde später versuchen diese Reactionen zu erklären.

Wir sind wohl berechtigt zu glauben, dass die mannigfachen verschiedenartigen Condensationen der Gallussäure und die diesen Condensationen entsprechenden aciden und alkoholischen Anhydride, wichtige Aufschlüsse über die Constitution vieler Gerbstoffkörper und über die zwischen denselben statthabenden Beziehungen bieten werden.

Florenz, *Istituto superiore.* März 1871.

---

75. Friedr. Mohr: Das Dulong-Petit'sche Gesetz bei Gasen.

(Vorgelegt in der Sitzung von Hrn. C. A. Knop.)

Unter diesem Gesetze versteht man die Beziehung der spezifischen Wärme zum Atomgewicht. Beide werden auf dem Wege des Versuchs ganz unabhängig von einander bestimmt; die spezifische Wärme durch bekannte calorimetrische Operationen, das Atomgewicht aus Analysen. Das allgemeine Resultat, welches sich bei Vergleichung beider Grössen ergeben hat, besteht darin, dass bei einfachen Körpern das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme nahezu dieselbe Zahl ist, oder dass Atomgewicht und spezifische Wärme reziproke Werthe sind nach der Formel At. × Spec. W. = Constante. Die Ausnahmen oder Abweichungen von diesem Satze sind bekannt. Gleichwohl sind der Uebereinstimmungen so viele, dass nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung die Sache nicht auf einem blossen Zufall beruhen kann. Eines der schönsten Beispiele bietet das Lithium, welches bei dem kleinen Atomgewicht 7 die hohe spezifische Wärme 0,9408, die höchste bekannte, ausser Wasser, zeigt, wodurch die Atomwärme sich auf 6,59 stellt, während sie bei Kalium 6,47, bei Natrium 6,75 ist. Wenn Kalium und Lithium, deren spezifische Gewichte nicht weit auseinander liegen, sich in der spezifischen Wärme wie 6 : 1 verhalten, so muss dem wohl ein natürliches Verhältniss zu Grunde liegen.

Unter Wärme verstehen wir jene bekannte Molekularbewegung, die durch das Gefühl angezeigt und durch das Thermometer gemessen wird. Bei festen und flüssigen Körpern ist sie eine nach den Gesetzen des Pendels um einen Gleichgewichtspunkt der Cohäsion vor sich gehende Molekularbewegung der kleinsten Theilchen. Bei Gasen müssen wir die Elastizität nicht im Zusammenhange der Theile, sondern in der Substanz des Atoms selbst suchen, und deswegen schreiben wir den Atomen des Gases eine geradlinige, gleichförmige und nicht nach den Gesetzen des Pendels vor sich gehende Bewegung zu. Die Grösse der lebendigen Kraft wird durch das Produkt aus der Masse und dem Quadrat der Geschwindigkeit, mc^2, ausgedrückt. Unter Gleichheit der Temperatur ist nicht eine gleiche Anzahl Schwingungen zu verstehen, sondern jener Zustand, wo zwei berührende Körper sich nichts mehr von der Wärmebewegung mittheilen können, wo also die beiden Grössen mc^2 und MC^2 einander gleich sind. Die Fortpflanzung der Wärme durch Leitung ist Uebertragung einer lebendigen Kraft durch Anstoss, und die gleiche Temperatur die wechselseitige Uebertragung gleicher Mengen lebendiger Kraft. Bei den Gasen haben wir davon die deutlichste Anschauung, weil jedes Gas durch seinen Druck sich als eine Bewegung zu erkennen giebt.

Wenn zwei Gase verschiedener Natur eine gleiche Spannung zeigen,

so zeigt die Erfahrung, dass sie verschiedene spezifische Gewichte haben. Wenn beispielsweise eine Scheidewand zwischen Sauerstoff und Wasserstoff gleich gedrückt wird, sich also nicht verschiebt, so ist das Sauerstoffgas 16 mal so schwer als das Wasserstoffgas. Gleicher Druck ist aber nichts anderes, als eine gleiche Summe lebendiger Kraft, die durch Anprall auf die Wand sich äussert. Das ist in diesem Falle nur möglich, wenn die Wasserstofftheilchen sich 4 mal so schnell bewegen, als die Sauerstofftheilchen, denn nur dann ist $1 \times 4^2 = 16 \times 1^2$. Nun stehen aber bei den Gasen die spezifischen Gewichte, oder die absoluten Gewichte gleicher Volumina, in einem sehr einfachen Verhältniss zum Atomgewicht, so dass gleiche Volumina entweder gleiche Zahl Molecüle, oder die doppelte oder die 4fache Menge derselben enthalten, wie wir aus Analysen schliessen zu können glauben. Es ist also auch die in gleichen Volumen der Gase als Wärme enthaltene lebendige Kraft in einer einfachen Beziehung zum Atomgewicht.

Die spezifische Wärme ist aber diejenige Menge Wärme, welche im Stande ist, ein gleiches Gewicht eines Körpers um ein gleiches Temperaturintervall zu erhöhen. Nimmt ein Körper in seinen kleinsten Theilchen eine grössere oder raschere Bewegung an, als ein anderer, so bedarf er auch bei gleichem Gewicht einer grösseren Menge Wärme, um auf dieselbe Temperatur zu kommen. Da nun alle Gase sich durch dieselbe Menge Wärme um eine gleiche Grösse ausdehnen, wenn der Druck unverändert bleibt (Gay-Lussac's Regel), oder um eine gleiche Grösse Druck zunehmen, wenn das Volum unverändert bleibt (Mariotte's Gesetz), so folgt daraus, dass die Wärmemenge für gleiche Volumina verschiedener Gase eine gleiche ist, oder, mit anderen Worten, dass die spezifische Wärme für gleiche Volumina verschiedener Gase, die man auch relative nennt, dieselbe Grösse ist. Da nun ferner gleiche Volumina Gase auch gleiche Atome vorstellen, so ist die spezifische Wärme für die Atomgewichte der Gase eine gleiche Grösse, wie nach dem Dulong'schen Satz für die festen Elemente. Wir sind deshalb auch veranlasst zu glauben, dass die Geschwindigkeiten der kleinsten Theilchen eines festen Körpers demselben Gesetze folgen wie bei den Gasen. Bei letzteren ist Druck und Temperatur gleich, wenn die Geschwindigkeiten der Atome sich umgekehrt verhalten, wie die Quadratwurzeln ihrer spezifischen Gewichte. Sei die Geschwindigkeit des Wasserstoffatoms c und des Sauerstoffs C, so ist bei gleichem Druck und Temperatur $Hc^2 = OC^2$, also

$$\frac{c^2}{C_2} = \frac{O}{H} \text{ und } \frac{c}{C} = \sqrt{\frac{O}{H}}.$$

Nun stellt aber H und O das spezifische Gewicht der Gase oder das absolute Gewicht der Atome vor, folglich ist der obige Satz richtig.

So wie wir das Dulong'sche Gesetz von den festen Körpern auf die Gase übertragen haben, so können wir auch das Bewegungsgesetz der Gase auf die festen Körper übertragen. Wir wählen zwei recht differente Stoffe: Blei mit dem spezifischen Gewicht 11,445 und Magnesium mit 1,743. Es sei y die Geschwindigkeit eines Magnesiumatoms und x dieselbe bei Blei.

Die Atomgewichte sind Mg = 12 und Pb = 103,5. Es findet gleiche Temperatur statt, wenn

$$Mg\, y^2 = Pb\, x^2 \text{ ist; also}$$

$$\frac{y^2}{x_2} = \frac{Pb}{Mg};\ \frac{y}{x} = \sqrt{\frac{Pb}{Mg}} = \sqrt{8,625} = 2,9368,$$

d. h. wenn sich das Magnesiumatom 2,9368 mal so schnell bewegt, als das Bleiatom, so enthalten 103,5 Theile Blei ebenso viel lebendige Kraft in Gestalt von Wärme, als 12 Theile Magnesium; und zur Erwärmung um gleich viel Grade brauchen beide Atomgewichte gleich viel Wärme. Das Bewegungsgesetz der Gase findet also auch bei festen Elementen statt, wie das Dulong'sche für beide gilt.

Es führt uns diese Betrachtung noch einen Schritt weiter, indem sie andeutet, dass bei den festen Körpern die einzelnen Atome gegeneinander in dieser Wärmebewegung sind, und nicht gruppenweise zusammengelegte gleichzeitig dieselbe Bewegung haben. Es ist ferner aus Gründen der mechanischen Theorie der Affinität wahrscheinlich, man könnte sagen gewiss, dass bei chemischen Verbindungen die zusammengelegten Atome der beiden Elemente gleichzeitig und nicht einzeln und getrennt schwingen, denn nur unter dieser Annahme kann man das Austreten von Wärme bei dem Act der Verbindung erklären. Wenn nun die spezifische Wärme der Verbindung nicht in demselben Verhältniss abnimmt, wie das Atomgewicht zunimmt, so müssen die Produkte beider immer grösser werden. Das zeigt auch die Zusammenstellung von Kopp (Ann. Chem. Pharm. Suppl. III. 290). Die Atomwärme der meisten Elemente ist 6,3 bis 6,5; vieler Schwefelverbindungen 11 bis 13; vieler Chloride 16 bis 18,6; der mit 7 At. Wasser krystallisirten Vitriole und ihrer Doppelsalze mit 6 Aq. 100 bis 106, des Chromalauns und gemeinen Alauns 323 und 352. Es nimmt also die spezifische Wärme nicht in demselben Verhältniss ab, als die Atomgewichte zunehmen. Dass aber überhaupt die spezifischen Wärmen der Verbindungen abnehmen, hat darin seinen Grund, dass die verbundenen Elemente nicht mehr dieselbe Geschwindigkeit annehmen können, wie im freien Zustande, weil sie mit anderen gemeinschaftlich zu schwingen genöthigt sind.

76. Friedrich Mohr: Ueber die absolute Grösse der chemischen Bewegung (Affinität).

(Vorgelegt in der Sitzung von Hrn. C. A. Knop.)

Es giebt nur zwei Bewegungen, welche ihrer Grösse nach unmittelbar gemessen werden können, und diese sind 1) Massenbewegung und 2) Wärme. Die übrigen drei Bewegungsarten: Licht, electrischer Strom und chemische Bewegung können nur nach ihrem Uebergang in Wärme gemessen werden.

Die Massenbewegung wird durch Kilogrammometer gemessen, die Wärme durch Wärmeeinheiten, Calorien, d. h. diejenige Menge Wärme, welche im Stande ist eine Gewichtseinheit (1 Kilogr.) Wasser um 1° C. zu erwärmen. Die Bezeichnung dieser beiden Grössen nennen wir das mechanische Aequivalent der Wärme, oder das thermische der Massenbewegung und sein Ausdruck ist 424 K° M' = 1 W.-E.

Hierbei fällt uns nun zunächst die ausserordentliche Kleinheit der Wärmemenge im Vergleich zu der mechanischen Bewegung auf. Diejenige Summe von Wärmebewegung, welche 1 K° Wasser um 1° C. erwärmt, würde hinreichen 1 K° Last auf die Höhe von 424 Meter zu erheben. Wir müssen uns das so vorstellen, dass, wenn man die Schwingungen der kleinsten Wassertheilchen ihrer Grösse und Zahl nach an einander reihen könnte, sie im Stande sein würden obigen Effect hervorzubringen. Während die Massenbewegung geradlinig fortschreitet, kehren die kleinsten Vibrationen des erwärmten Körpers nach den Gesetzen der Pendelbewegung gegen sich zurück. Es kann aber in einem kleinen rasch schwingenden Pendel ebensoviel Bewegung vorhanden sein, als in einer entsprechenden Masse, die sich geradlinig bewegt. Wir kommen dann zu dem Schlusse, das die Schwingungen der Wärme dasjenige, was ihnen an Ausdehnung (Amplitude) fehlt, durch ihre Zahl (Geschwindigkeit) ersetzen. Die Ausdehnung der Körper durch Wärme ist eine Kraft von sehr bedeutender Grösse. Wenn wir nun die Summe dieser Entfernungen der kleinsten Theilchen von einander und die Kraft, womit diese vor sich geht, hinter einander gereihet denken, statt dass sie im warmen Körper in sich zurückkehren, so würde daraus eine Kraft hervorgehen, welche im Stande wäre 1 Kilogr. Last auf 424 Meter Höhe zu heben. Daraus folgt, dass die Wärmeschwingungen ausserordentlich rasch, was gleichbedeutend ist mit zahlreich, sein müssen.

Noch viel grösser erscheint uns die chemische Bewegung, nämlich diejenige Menge lebendiger Kraft, welche nicht als Wärme, sondern als Qualität (Gaszustand, Siedepunkt, Erstarrungspunkt etc.) an den Körpern haftet, und die gewöhnlich mit dem Nichts sagenden Ausdruck Affinität bezeichnet wird.

Wenn 1 Grm. Wasserstoff sich mit 8 Grm. Sauerstoff unter Ver-

brennungserscheinung zu Wasser verbindet, so werden 34462 W.-E. frei, und diese genügen um 34462 Grm. oder 34,462 Kilogr. Wasser um 1° C. zu erwärmen. Diese Bewegungsgrösse, welche durch 34,462 × 424 = 14611,888 K° M' ausgedrückt ist, würde gleich sein einer mechanischen Kraft, welche 1 Kilogr. Last auf die 3fache Höhe des Montblanc zu erheben in Stande wäre, insofern der Montblanc 14800 Fuss hoch ist, und 1 Meter etwas mehr als 3 Fuss lang ist; oder gleich einer Summe von Bewegung, welche in einem Kilogramm vorhanden wäre, das sich mit 444 Meter Geschwindigkeit in der Secunde bewegte, oder welches 54,6 Secunden lang dem Zuge der Erdschwere ausgesetzt gewesen wäre.*) Diese ganz ungeheure Bewegungsgrösse war in den 9 Grammen Knallgas enthalten, so lange sie noch die Form permanenter Gase besassen, und ist ausgetreten, so bald sie in die Form von Wasser übergegangen sind. Das ist jedoch noch nicht die ganze Summe der im Knallgas enthaltenen chemischen Bewegung, denn wir können mit dem Sauerstoff des Wassers, der hier schon den grössten Theil seiner chemischen Bewegung ausgegeben hat, noch einmal Wärme erregen, wenn wir ihn in eine feuerbeständigere Verbindung, z.B. Zinkoxyd hineinbringen. Lösen wir 1 Aeq. (= 32,5 Grm.) Zink in verdünnter Schwefelsäure auf, so werden noch einmal 19800 W.-E. frei. Diese stammen aber nicht ganz vom Sauerstoff, sondern zum Theil vom Zink, welches aus einem leicht schmelzbaren Metall in das unschmelzbare Oxyd übergangen ist, und von der Schwefelsäure, die bei ihrer Verbindung mit dem gebildeten Zinkoxyd ihre Flüchtigkeit verloren hat, und sich in den feuerbeständigen Zinkvitriol verwandelt hat. Die grösste Menge jener 19800 W.-E. stammt aber vom Sauerstoff ab, der im Wasser bei 0° noch flüssig ist, im Zinkoxyd aber unschmelzbar geworden ist.

Ein anderes Beispiel ist jenes in diesen Berichten IV. S. 89 bereits angeführte, wonach 1 Grm. gelber Phosphor 883 W.-E. mehr enthält als 1 Grm. rother, amorpher Phosphor. Dass diese Wärmeeinheiten nicht als Wärme im gelben Phosphor enthalten sind, geht daraus hervor, dass sie dem Phosphor bei seiner specifischen Wärme von 0,202 eine Temperatur von $\frac{883}{0,202} = 4371°$ C. geben würden. Es folgt daraus, dass die chemische Bewegung noch viel rascher und zahlreicher sein muss, als selbst die Wärmebewegung, und gerade darin liegt der Unterschied, dass sie sich nicht auf dieselbe Weise am Thermometer äussert, dass sie sich nicht von einem Körper auf den andern übertragen lässt, dass sie an Summe der Bewegung die Wärme so weit übertrifft. Die Aufstellung der chemischen Affinität als eine

*) $g = 9,8$ Meter; $s = 14611,88$ Meter; $t = \frac{\sqrt{2g}}{g}$; $c = \sqrt{2gs}$.

neue Form der Bewegung habe ich zuerst vor 2 Jahren in einem grösseren Werke versucht, und ich finde jetzt, dass das Princip von grosser Tragweite ist, und dass es allein im Stande ist die chemischen Vorgänge mit dem Gesetz der Erhaltung der Kraft in Einklang zu bringen. Zugleich ergiebt sich, dass die Temperatur eines Gases nicht die ganze Summe der Bewegung vorstellt, welche darin enthalten ist, sondern dass die bei weitem grössere Menge derselben in den chemischen Qualitäten beruht, die nicht auf das Thermometer wirken und nicht übertragbar sind, wie die Wärmebewegung.

---

77. Friedr. Mohr: Ueber die metallische Natur des Wasserstoffs.

(Vorgelegt in der Sitzung von Hrn. C. A. Knop.)

Th. Graham*) hat die interessante Beobachtung gemacht, dass Palladium als Wasserstoffpol in einer Zersetzungszelle verwendet, an Volum und Gewicht zunimmt, dabei aber seine metallische Natur behält. Während der Wasserstoff sich auf Platin und anderen Metallen frei entwickelt, wird er hier von dem Palladium festgehalten und in seine Substanz aufgenommen. Der neue Körper ist unbedenklich als eine chemische Verbindung anzusehen, weil der Wasserstoff seine gasförmige Natur verloren hat. Es ist dies schon das zweite Mal, dass man aus der Erhaltung der metallischen Eigenschaft auf die metallische Natur des gasförmigen Körpers geschlossen hat. Das erste Mal geschah dies bei dem Ammonium, NH_4, welches in Quecksilber aufgenommen, dieses in schwammiges, aufgetriebenes Amalgam verwandelte.**) Auch hier ist die Darstellung des unbekannten Körpers Ammonium im metallischem oder im reinen Zustande nicht gelungen. Es wird deshalb von Graham angenommen, dass der Wasserstoff an sich ein metallischer Körper sei, der aber bei den uns zugänglichen Temperaturen verflüchtigt sei, und dabei haben wir als Analogie die Thatsachen, dass Quecksilber, Zink, Kalium, Natrium wirkliche Metalle sind, aber durch Hitze in Dämpfe verwandelt werden, wobei sie keine Eigenschaft eines Metalles mehr besitzen. Das flüchtigste aller Metalle ist das Quecksilber, und da wäre allerdings ein sehr grosser Sprung von dem bei 360° kochenden Quecksilber zu dem bei keiner Temperatur und keinem uns erreichbaren Druck zu einer Flüssigkeit zu verdichtenden Wasserstoff. Aufwärts sind die Sprünge nicht so gross. Der Schwefel, welcher zwar nicht als Metall erscheint, aber durch die Reihe Selen, Tellur, Arsen, Antimon als ein metallähnlicher Körper angesehen werden kann, verflüchtigt sich nicht weit

*) Ann. Chem. Pharm. 150, 353.
**) Landolt, Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI. 346.

von dem Siedepunkt des Quecksilbers, und es kommen nun die andern eben genannten Stoffe in einer Reihe, und wir können annehmen, dass im Knallgasgebläse alle Metalle, selbst Eisen und Platin, die Gasform annehmen, und dann aufhören, Metalle im gewöhnlichen Sinne zu sein. Es liegt also nichts Ungereimtes in der Annahme, dass der Wasserstoff bei irgend einer uns unzugänglichen Temperatur als Metall erscheinen könne.

Dass sich Wasserstoff im freien Zustande nicht mit Schwefel, Selen, Tellur, Arsen, Antimon verbindet, habe ich in meiner mechanischen Theorie der Affinität aus seinem Gaszustand erklärt und dafür eine Reihe Thatsachen angeführt. Wenn nämlich die fertigen Verbindungen dieser Körper mit Wasserstoff durch eine glühende Röhre geleitet werden, so zerfallen sie wieder in ihre Elemente, und der Wasserstoff nimmt sein ursprüngliches Volum wieder an. Wenn also Wärme, die beim Act der Zersetzung als Molekularbewegung eintritt, die fertige Verbindung wieder zerstört, so hindert dieselbe Molekularbewegung, wenn sie im freien Gase vorhanden ist, die Entstehung der Verbindung. Wird dagegen der Wasserstoff in unmittelbarer Berührung des zweiten Körpers entwickelt, so kann er sich mit ihm verbinden, ehe er die ihm natürliche Gasform angenommen hat. Hat er aber nur den Weg von $\frac{1}{1000}$ Millimeter zurückzulegen, ehe er an den zweiten Körper kommt, so tritt die Verbindung nicht mehr ein. Die Wirkung des *status nascendi* beruht also darauf, dass der gasförmige Körper noch nicht seine natürliche Molekularbewegung angenommen haben darf, wenn er sich mit einem anderen Körper verbinden soll, d. h. er muss eben aus einer flüssigen Verbindung durch eine andere Affinität ausgeschieden werden. So zersetzt auch Wasserstoffgas nicht das Kupferoxyd im Kupfervitriol, wohl aber wenn es mitten in der Kupferlösung ausgeschieden wird (Daniell'sche Kette.) Ganz dieselbe Bewandniss hat es auch mit dem Palladium-Wasserstoff. Wenn die fertige Verbindung durch Hitze zerstört wird und gasförmigen Wasserstoff ausgiebt, so kann der natürliche Wasserstoff nicht in die Verbindung eintreten, sondern nur dann, wenn der Wasserstoff noch keine Gasform angenommen hat. Alle die andern Körper, welche mit Wasserstoff sich verbinden, von Schwefel, Phosphor bis zum Antimon, sind selbst flüchtige Stoffe und hier überwindet die flüchtige Natur des Wasserstoffs die träge des andern Körpers, aber auch hier giebt sich die Einwirkung des Metalloids zu erkennen, indem die Wasserstoffverbindungen um so weniger flüchtig sind und um so leichter durch Wärme zerstört werden, als der zweite Körper selbst weniger flüchtig ist. So wird Antimonwasserstoff von einer niederern Temperatur zerstört als Arsenwasserstoff, und dieser ebenso gegen die folgenden. Im Palladium-Wasserstoff hat aber die feuerbeständige Natur des Palladiums über die flüchtige des Wasserstoffs den Sieg

davon getragen; die neue Verbindung ist fest und kein Gas. Ob aber überhaupt ein Körper mit Wasserstoff eine Verbindung eingeht, kann nur auf dem Wege der Erfahrung gesucht und gefunden werden. Es ist vorauszusehen, dass, wenn ein Platin-, ein Iridiumwasserstoff beständen, sie wahrscheinlich auch fest sein würden. Der Kohlenwasserstoff entsteht weder durch direkte Verbindung noch im *status nascendi*, sondern durch einen Vorgang im Leben der Pflanze, der von allen uns der räthselhafteste ist.

Wenn in einer voltaischen Zersetzungszelle sich Palladium-Wasserstoff bildet, so muss der Strom für eine gleiche Menge ausgeschiedenen Sauerstoffs um etwas stärker sein, als wenn der Wasserstoff an einer Platinelectrode gasförmig abgeschieden wird. In dem ersten Falle wird ein Theil des Stromes nicht verwendet, der im zweiten Falle dazu dient, dem Wasserstoff seine Gasform wieder zu geben. Derjenige Antheil des Stromes, der sich im Leitungsdrahte in jedem Zeitdifferential in Wärme umsetzt, wirkt auf die Galvanometernadel; dagegen derjenige Antheil, welcher in den Zersetzungsprodukten eine Verwendung als lebendige Kraft (Gaszustand) findet, kann nicht auf die Nadel wirken, weil er sonst zwei Wirkungen hätte, was gegen das Gesetz von der Erhaltung der Kraft anstösst.

Der Versuch kann nur durch Messung der in einer einfachen galvanischen Zelle frei werdenden Wärme und Wägung des galvanisch verbrauchten Zinkes angestellt werden, denn bei Einschaltung eines Galvanometers ist jede Wärmemessung unmöglich. In einem Becherglase combinirt man eine amalgamirte gewogene Zinkplatte mit einer dünnen Palladiumplatte und verdünnter Schwefelsäure von gemessener Temperatur. Das amalgamirte Zink darf von der Schwefelsäure nicht angegriffen werden, ohne mit der Palladiumplatte in Contact zu stehen. Nachdem das Becherglas mit schlecht wärmeleitenden Stoffen umgeben ist, die Temperatur durch ein eingesenktes Thermometer festgestellt ist, lässt man die Zink- und Palladiumplatte sich berühren, und lässt die Wirkung so lange vor sich gehen, bis das Thermometer 6 bis 8° C. gestiegen ist. Man zieht die Zinkplatte rasch heraus, spült sie mit destillirtem Wasser ab und stellt sie zum Trocknen und Wägen hin. Reducirt man nun die Flüssigkeit, Glas, Zink, Palladium nach ihrer spezifischen Wärme auf Wasserwerthe, so erhält man die freigewordene Wärme in Wärmeeinheiten von 1 Grm. auf 1° C. Hat man nun das Zink zurückgewogen, so kann man die entwickelte Wärme in Einheiten auf 1 Aequivalent Zink (32,5 Grm.) berechnen. Macht man nun denselben Versuch mit einer Platinplatte statt des Palladiums, so erhält man die Summe der Wärme für den Fall, dass aller Wasserstoff gasförmig entwickelt wurde. Man kann mit Bestimmtheit voraussagen, dass die Summe der freiwerdenden Wärme für eine gleiche Menge Zink bei dem Versuche mit Palladium grösser

sein wird, als bei Platin, weil im ersten Falle mit Platin der Wasserstoff keine Gasform angenommen hat.

Der einzige Grund, dem Wasserstoff unter uns unbekannten Verhältnissen die Natur eines Metalles beizulegen, liegt in der metallischen Beschaffenheit des Palladiumwasserstoffs, überhaupt in der Beobachtung, dass metallähnliche Körper nur aus Metallen bestehen, dass aber nichtmetallische Körper, Schwefel, Selen, Phosphor bei ihrer Verbindung im Allgemeinen die metallische Beschaffenheit aufheben. Nun ist allerdings die Scala der Eigenschaften der Metalle vom Lithium bis zum Iridium eine sehr grosse. Bleiglanz erscheint uns ebenso metallisch, wie regulinisches Antimon, ohne dass wir darum den Schwefel zu den Metallen rechnen können.

Das Metalläbnliche des Wasserstoffs liegt also eigentlich nur in seiner grossen Molekularbewegung, wodurch er in gewisser Beziehung dem Kalium nahe tritt, welches eine noch grössere hat. Das erste geht aus der grossen lichtbrechenden Kraft des Wasserstoffs hervor, wie ich an einer andern Stelle (diese Berichte S. 152) nachgewiesen habe. Dass das Kalium eine noch grössere Molekularbewegung hat, geht aus dem Umstand hervor, dass es das Wasser unter Wärmeentwickelung zersetzt. Hierbei ist nicht ausser Acht zu lassen, dass das Kaliumatom 39,11 wiegt, während der Wasserstoff nur 1 wiegt, und da jedenfalls immer ein Atom Kalium an die Stelle eines Atoms Wasserstoff tritt, wenn eine sauerstoffhaltige Verbindung zersetzt wird, so folgt daraus, dass wenigstens ein ganzes Atom Kalium mehr Molekularbewegung besitzt, als ein Atom Wasserstoff. Es bleibt nun immer möglich, dass Kalium an sich weniger Molekularbewegung besitzt, als Wassertoff, dass es aber durch sein 39,11faches Gewicht, welches zur Wirkung kommt, dieses Defizit reichlich ersetzt. Ebenso ist fraglich, ob Caesium und Rubidium an sich basischer sind als Kalium, da sie jedesmal mit ihrem weit grösseren Atomgewicht einfallen. Die Zersetzung des Wassers durch Kalium, oder, wie es die neuere Chemie nennt, die Vertretung des Wasserstoffs durch Kalium im Wasser, ist ein sehr verwickelter Vorgang, von dessen Einzelheiten wir noch keine Rechenschaft geben können. Zuerst wird Wärme entwickelt, weil der Sauerstoff im Kali viel feuerbeständiger geworden ist, als er im Wasser war, sodann weil Kali weniger flüchtig ist, als Kalium. Es wird Wärme verbraucht, weil der Wasserstoff sein Volum, seine Spannung und Permanenz, seine Verbrennungswärme wieder angenommen hat; es wird Wärme frei, weil sich das Kali im Wasser löst und in dieser Lösung das Wasser weniger flüchtig ist, als es im reinen Zustand war; es wird endlich Wärme verbraucht, weil in der Kalilösung das Wasser einen niedrigeren Gefrierpunkt angenommen hat. Es liegen also 5 Momente vor, welche die Wärme-

entwickelung beeinflussen, von denen 3 positiv, 2 negativ sind. Die Differenz dieser beiden Gruppen ist die wirklich freiwerdende Wärme.

Eine vollständige Mechanik des chemischen Vorganges würde die Bestimmung dieser einzelnen Grössen zur Aufgabe haben.

---

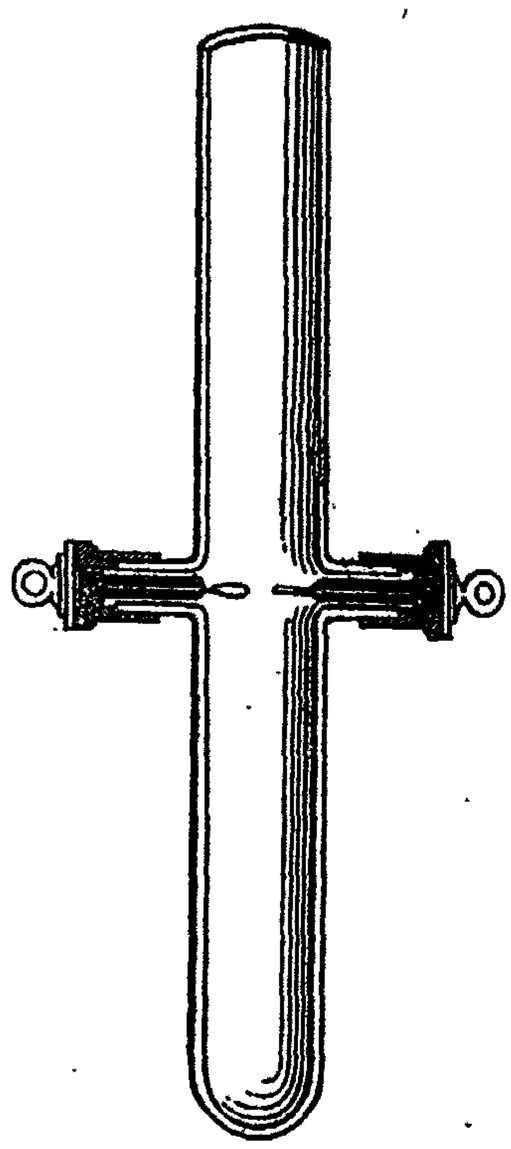
78. A. W. Hofmann: Vorlesungsversuche.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium LXX; vorgetragen vom Verf.)

Eudiometer mit beweglichen Funkendrähten. [26]

Die öftere Wiederholung des Versuches der Zersetzung des Phosphorwasserstoffs, welchen ich der Gesellschaft in der letzten Sitzung gezeigt habe, hat zur Construction eines einfachen Apparates geführt, der sich mit grosser Sicherheit und Leichtigkeit handhaben lässt, und welcher die Anstellung einiger sehr merkwürdigen Versuche gestattet.

Es wurde bereits darauf aufmerksam gemacht, dass man bei der Zerlegung des Phosphorwasserstoffs durch den Funkenstrom, die Elektricität von Kohle zu Kohle überspringen lassen muss, um die Zerstörung des Apparates durch die Bildung leicht schmelzbaren Phosphorplatins zu vermeiden. Das Einschmelzen von Kohlespitzen in einem Eudiometerrohre bietet grosse Schwierigkeiten; eine höchst unangenehme Operation ist aber auch das Reinigen des Apparates, nachdem sich der Phosphor an der Kohle und an den Glaswänden des Rohres angesetzt hat. Diese Schwierigkeiten sind alsbald beseitigt, wenn man in einer Entfernung von 5 bis 6 Centimenter von der Wölbung des Eudiometers zwei kurze enge Ansatzröhren anschmilzt, welche rechtwinklich zur Achse der Röhre einander gegenüber stehen, wie das der eingedruckte Holzschnitt zeigt, welcher den Apparat in $\frac{1}{3}$ der natürlichen Grösse darstellt. An den Enden dieser Röhrchen sind kleine Stahlkappen aufgekittet, auf welche Schlussschrauben von Stahl mit Hülfe von Lederschei-



ben luftdicht aufpassen. Diese Schlussschrauben endigen nach innen in Stiften, welche den Raum der Ansatzröhrchen möglichst erfüllen, und diese Stifte tragen schliesslich starke, in das Eudiometer hineinragende Platindrähte; die Köpfe der Schrauben sind mit Oesen versehen, in welche die Leitungsdrähte der Inductionsmaschine eingehängt werden.

Will man den Phosphorwasserstoff zerlegen, so werden die aus Gaskohle geschliffenen Kohlepole mittelst feinen Platindrahts an die dicken Platindrähte befestigt, die Schrauben in die Kappen der Ansatzröhrchen eingeschraubt und die U-Röhre mit Quecksilber gefüllt. Indem man das Metall ein- oder zweimal unten ausfliessen lässt, gelingt es leicht, Spuren von Luft, welche zwischen den Eisenstiften und den Glasröhrchen zurückgehalten worden sind, zu entfernen. Der weitere Verlauf des Versuchs bietet keine Schwierigkeiten mehr.

Volumverdoppelung der Kohlensäure bei ihrem Uebergang in Kohlenoxyd durch Aufnahme von Kohle [27]

Der einfache Apparat, den ich der Gesellschaft vorgezeigt habe, lässt sich in einer Reihe interessanter Versuche verwerthen, von denen ich hier bereits einen erwähnen will.

Jedermann weiss, dass die Kohlensäure, durch Kohlezufuhr in Kohlenoxyd verwandelt, ihr Volum verdoppelt,

$$\underbrace{CO_2}_{2\ \text{Vol.}} + C = \underbrace{2\,CO}_{4\ \text{Vol.}},$$

allein man besass bisher kein einfaches Mittel, diese Thatsache zur Anschauung zu bringen. Mit Hülfe des erwähnten Apparates gelingt es, ohne alle Schwierigkeit diese interessante Erscheinung zu zeigen. Es wurde zunächst versucht, die Umbildung durch das Ueberspringen des Funkens zwischen den Gaskohlespitzen zu bewerkstelligen: und in der That erfolgte auch alsbald eine sehr beträchtliche Ausdehnung des Gases; allein der Versuch kommt bei Anwendung so harter Kohle nur langsam zum Schluss, indem sich die Verbrennung mehr und mehr verzögert. Diese Schwierigkeit verschwindet, wenn man eine weichere, leichter verbrennliche Kohle für die Umwandlung der Kohlensäure wählt.

Hr. Dr. Bannow, dessen grosses experimentales Talent mir bei der Ausbildung auch dieses Versuches zu Statten gekommen ist, wendet mit trefflichem Erfolge ein Gemenge von Holzkohle und Zuckerkohle an. Die an den Eisenstiften ansitzenden Platindrähte werden zu Oesen umgebogen, welche man in einen steifen Brei von gepulverter Holzkohle mit Zuckersyrup eintaucht. An den Platinösen bleiben kleine Massen von Kohle hängen, welche man vor dem Einschieben in das Eudiometer stark ausglüht und unter Quecksilber abkühlt. Interessant ist es, der Verbrennung dieser losen Kohle

bei dem Ueberspringen der Funken zu folgen. Nach etwa 5 bis 6 Minuten ist die Umwandlung von 20 CC. Kohlensäure in 40 CC. Kohlenoxyd vollendet, welches man nunmehr in den offnen Schenkel der U-Röhre transferirt und durch die Verbrennung identificirt. Die Zeit kann noch wesentlich gekürzt werden, wenn man das Gas durch Aufstauung einer Quecksilberdrucksäule in dem offnen Schenkel sich comprimiren, alsdann aber durch Abziehen von Quecksilber sich wieder ausdehnen lässt und durch Wiedereingiessen von Neuem comprimirt. Durch diese Reihenfolge von Operationen wird das Gas gleichmässig gemischt und die Zersetzung beschleunigt.

Für das Gelingen des Versuchs ist es nothwendig, dass sich die Kohlekügelchen nahezu berühren. Auch braucht kaum bemerkt zu werden, dass man für jeden Versuch neue Kohlepole in Anwendung bringen muss.

Ganz besonders lehrreich gestaltet sich der Versuch, wenn man, statt von der Kohlensäure, von dem Sauerstoff ausgeht. Das Eudiometer ist mit Sauerstoff gefüllt. Durch einen einzigen überspringenden Funken wird die Kohle entzündet und brennt fort, bis sich der Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt hat. Damit keine allzugrosse Temperaturerhöhung eintrete, ist es zweckmässig, das Gasvolum während der Verbrennung zu expandiren, was leicht durch Abfliessenlassen von Quecksilber geschehen kann. Sobald die Kohle erloschen ist, wird das Quecksilber in beiden Schenkel durch Eingiessen wieder ins Niveau gebracht. Es zeigt sich, dass das ursprüngliche Volum des Sauerstoffs beim Uebergang in Kohlensäure unverändert geblieben ist. Nun wird der Funkenstrom von Neuem in Bewegung gesetzt, und der Versuch in der bereits beschriebenen Weise zu Ende geführt.

Man sieht, der neue Apparat macht die besondere, etwas complicirte Vorrichtung zur Demonstration der Gleichvolumigkeit der Kohlensäure mit dem in ihr enthaltenen Sauerstoff, welche ich früher beschrieben habe,*) vollkommen entbehrlich.

Die leichte und vollständige Ueberführung der Kohlensäure in Kohlenoxyd durch Verbrennung der Kohle mit Hülfe des Inductionsfunkens, regt die Frage an, ob sich nicht unter so günstigen Bedingungen auch das dem Kohlenoxyd entsprechende Kohlensulfid, welches schon so oft auf der Bühne erschienen, stets aber sehr bald wieder verschwunden ist, aus dem Schwefelkohlenstoff endlich werde darstellen lassen. Ich beabsichtige diese Frage einer experimentalen Entscheidung zu unterwerfen.

Nachschrift. Während diese Blätter durch die Presse gehen, ist der eben erwähnte Versuch angestellt worden. Der Funke springt

*) Hofmann, Diese Berichte II. 251.

in dem bei 100° beobachteten Schwefelkohlenstoffgase zwischen den Kohlepolen über, ohne dass die geringste Volumveränderung des Gases wahrnehmbar wäre. Eine dem Kohlenoxyd entsprechende Schwefelverbindung wird also auch unter diesen Bedingungen nicht gebildet.

---

79. A. W. Hofmann: Isodicyansäure-Aether, Verbindungen, welche zwischen den Cyansäure- und den Cyanursäure-Aethern in der Mitte liegen.

(Aus dem Berliner Univ. Laboratorium LXXI; vorgetr. vom Verf.)

Im Laufe des verflossenen Sommers habe ich der Gesellschaft Mittheilung gemacht*) über eine seltsame Umbildung des Phenylcyanats durch die Einwirkung des Triäthylphosphins, welche bereits mehrfach Gegenstand meiner Versuche gewesen ist. Schon vor vielen Jahren**) hatte ich beobachtet, dass sich das flüssige Phenylcyanat bei der Berührung mit einem Tropfen Phosphorbase in eine starre krystallinische Substanz verwandelt, von gleicher Zusammensetzung wie das Cyanat. Ich hatte diesen Körper damals einfach als Phenylcyanurat angesprochen. Die Darstellung einer grösseren Menge dieser schön krystallisirten Verbindung aus dem mittlerweile leicht erreichbar gewordenen Phenylcyanat hatte mich in den Stand gesetzt, dieselbe mit den ebenfalls mittlerweile auf anderen Wegen gewonnenen Phenylcyanuraten sorgfältig zu vergleichen, und es hatte sich hierbei das überraschende Resultat ergeben, dass die aus dem Phenylcyanat entstandene Substanz, sowohl von dem unter den Zersetzungsproducten des Triphenylmelamins auftretenden Phenylcyanurat, als auch von dem durch die Einwirkung des Cyanchlorids auf das Phenol gebildeten Phenylisocyanurat verschieden ist. Ein Blick auf die Schmelzpunkte der drei Substanzen enthüllt alsbald deren absolute Verschiedenheit.

	Schmelzpunkt
Phenylcyanurat	260°
Phenylisocyanurat	224°
Aus Phenylcyanat entstandene Verb.	175°.

Ich bemerkte, als ich im vorigen Sommer der Gesellschaft über diese letztere Verbindung berichtete, dass ich geneigt sei, sie als ein zwischen dem Cyanat und Cyanurat in der Mitte liegendes Dicyanat zu betrachten,

$$\left.\begin{matrix}CO\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}(CO)_2\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{matrix}(CO)_3\\(C_6H_5)_3\end{matrix}\right\}N_3,$$

ohne aber im Stande zu sein, diese Auffassung durch irgend welche Beobachtungen stützen zu können.

---

*) Hofmann, diese Berichte III, 765.

**) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 57.

Bei neuen Versuchen, welche in letzter Zeit mit dem fraglichen Körper angestellt wurden, habe ich mich vor Allem bemüht für die Beurtheilung dieser Auffassung bestimmtere Anhaltspunkte zu gewinnen.

Der Versuch, die Dampfdichte der Verbindung zu nehmen, scheiterte. Sie ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Bei der Destillation, welche kaum einer sehr hohen Temperatur bedarf, verwandelt sich der starre Körper wieder in flüssiges Phenylcyanat, und die Frage, wie viele Molecule des letzteren zu seinem Aufbau gedient hatten, lässt sich also auf diese Weise nicht entscheiden. Bei dieser Gelegenheit wurde ein eigenthümliches Verhalten des bei dem Versuche überdestillirten Cyanats beobachtet. Nach Verlauf von 24 Stunden war dieses Cyanat wieder in die starre Verbindung übergegangen und zwar so vollständig, dass nicht einmal der heftige Geruch des flüssigen Körpers mehr wahrzunehmen war. Ich schrieb diese Wirkung der Gegenwart unzersetzt übergegangener Substanz in dem Destillate zu, und versuchte desshalb Cyanat, welches sich Monate lang unverändert flüssig erhalten hatte, durch Einwerfen einiger Krystalle der Verbindung zu polymerisiren. Der Erfolg war keineswegs der erwartete, obwohl die Gegenwart der Krystalle die Erstarrung einzuleiten schien, so war doch selbst nach wochenlanger Berührung noch immer ein Theil des flüssigen Cyanats unverändert geblieben.

Diphenylallophansäure-Aethyläther Die Frage, welche man durch Bestimmung der Dampfdichte vergeblich zu entscheiden angestrebt hatte, fand eine sehr einfache Beantwortung als das Verhalten des krystallinischen Körpers zu verschiedenen Lösungsmitteln untersucht wurde. Schon bei der Reinigung zum Zweck der Analyse hatte es sich herausgestellt, dass hierzu nur Aether verwendet werden kann. Alle anderen Lösungsmittel, zumal die Alkohole, verändern die Substanz. Auch in Aether löst sie sich nur äusserst wenig und erst nach längerem Kochen. Durch Abkühlen und Verdampfen der Lösung erhält man sehr dünne, schön irisirende Blättchen, welche den Körper im Zustande der Reinheit darstellen. Versucht man die Krystalle in Alkohol zu lösen, so bleibt, wie gross der Ueberschuss des angewendeten Alkohols auch sei, ein Theil der Krystalle Stunden lang in der siedenden Flüssigkeit ungelöst. Plötzlich aber wird die Flüssigkeit klar; lässt man nunmehr erkalten, so scheiden sich feine Nadeln aus, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol rein erhalten werden. Die Krystalle sind schwerlöslich in Aether, unlöslich in Wasser. Unterscheiden sie sich von dem ursprünglichen Körper bereits durch Form und Löslichkeit in Alkohol, so ist auch der niedrige Schmelzpunkt (98°) ein Beweis, dass eine wesentliche Veränderung eingetreten ist.

Die Analyse der Krystalle führt zu der Formel

$$C_{16} H_{16} N_2 O_3,$$

welche sich aus 2 Mol. Phenylcyanat und 1 Mol. Aethylalkohol zusammensetzt. Man darf also wohl mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das polymere Cyanat in der That ein Dicyanat ist, und dass die neue Verbindung einfach dadurch entsteht, dass das Molecul des Dicyanats ein Molecul Alkohol fixirt.

$$C_{14}H_{10}N_2O_2 + C_2H_6O = C_{16}H_{16}N_2O_3.$$

Das Dicyanat würde sich also ganz ähnlich verhalten wie das unpolymerisirte Cyanat, welches ebenfalls 1 Mol. Alkohol zu fixiren im Stande ist, um seinerseits ein Urethan zu bilden. Ueber die Natur der Alkoholverbindung des Dicyanats dürfte kaum ein Zweifel walten. Wie immer man sich die Elemente in derselben gruppirt denken mag, es ist klar, dass dieselbe zu dem ursprünglichen flüssigen Cyanat in derselben Beziehung steht, wie der von Liebig und Wöhler entdeckte allophansaure Aethyläther zur Cyansäure.

C H N O	Cyansäure.
$C_3H_7N\,O_2 = CHNO, C_2H_6O$	Urethan.
$C_2H_2N_2O_2 = 2\,CHNO$	2 Mol. Cyansäure oder 1 Mol. Dicyansäure.
$C_4H_8N_2O_3 = 2\,CHNO, C_2H_6O$	Allophansäure-Aethyläther.

$C\ (C_6H_5)\,N\,O$	Phenylcyanat.
$C_3H_6(C_6H_5)\,N\,O_2 = C(C_6H_5)NO, C_2H_6O$	Phenylurethan.
$C_2\ (C_6H_5)_2N_2O_2 = 2\,[C(C_6H_5)NO]$	Phenyldicyanat.
$C_4H_6(C_6H_5)_2N_2O_3 = 2\,[C(C_6H_5)NO], C_2H_6O$	Diphenylallophansäure-Aethyläther.

Bei der Destillation spaltet sich der Diphenylallophansäure-Aethyläther in seine näheren Bestandtheile, Alkohol und Phenyldicyanat, welches fast vollständig in einfaches Cyanat übergeht.

Diphenylallophansäure-Methyläther. Schöne schwerlösliche Krystallnadeln, die leicht rein darzustellen sind. Man erhält sie durch Auflösen des Dicyanats in Methylalkohol und Umkrystallisiren aus Alkohol. Der Schmelzpunkt der Verbindung ist bemerkenswerth. Derselbe liegt bei 231°, also um nicht weniger als 136° höher als der der Aethylverbindung.

Diphenylallophansäure-Amyläther. Die Verbindung wird durch Auflösen von Dicyanat in Amylalkohol erhalten. Farblose, geruchlose, in Wasser unlösliche, in Aether und in Alkohol leicht lösliche Krystalle, Schmelzpunkt 58°. Die Verbindung bleibt oft lange flüssig.

Geschwefelter Diphenylallophansäure-Amyläther. Es schien von Interesse, zu ermitteln, ob das Dicyanat auch ein Mercaptan fixiren würde. Der Versuch wurde in der Amylreihe ausgeführt. Bei 100° wirken Phenyldicyanat und Amylmercaptan nicht auf einander ein, auch nicht bei 120°; allein durch mehrstündige Digestion bei 160° löst sich das Dicyanat in dem Mercaptan zu einer zähen Flüssigkeit

auf, welche nach und nach zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt stellt die neue Verbindung lange biegsame geruchlose Nadeln dar, welche schon bei 70° schmelzen. In Wasser ist der Körper unlöslich. Die Analyse zeigte die erwartete Zusammensetzung

$$C_{19}H_{22}N_2O_2S = 2\,[C(C_6H_5)NO],\ C_5H_{12}S.$$

Einwirkung des Phenols auf das Phenyldicyanat. Zur Vervollständigung dieser Beobachtungen habe ich versucht auch den Phenyläther des Dicyanats zu bereiten. Bei 100° wirken beide Substanzen nicht auf einander, allein bei 150° tritt die Umbildung ein; sie verlief aber nicht in dem erwarteten Sinne.

In einem ersten Versuche wurde gerade so verfahren wie bei der Darstellung der Methyl-, Aethyl- und Amylverbindung. Zu dem Ende wurde das Dicyanat mit einem Ueberschusse von Phenol in ätherischer Lösung digerirt. Nach Verlauf einiger Stunden waren schöne Nadeln entstanden, schwerlöslich in Wasser, in Berührung mit siedendem Wasser schmelzend, leichtlöslich in Alkohol. Schmelzpunkt der trockenen Krystalle bei 122°. Die Analyse zeigte, dass diese Krystalle nichts anderes waren, als Phenylcarbaminsäure-Phenyläther,

$$C_{13}H_{11}NO_2 = \left.\begin{matrix}(CO)''(C_6H_5)HN\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}O,$$

offenbar entstanden durch Spaltung des Dicyanats und Einigung der beiden abgespaltenen Cyanatmolecule mit Phenol,

$$C_{14}H_{10}N_2O_2 + 2\,C_6H_6O = 2\,C_{13}H_{11}NO_2.$$

Der Versuch wurde nun in der Art wiederholt, dass genau abgewogen 1 Mol. Dicyanat und 1 Mol. Phenol, gleichfalls in ätherischer Lösung, einige Stunden lang bei 150° digerirt wurden. Aber auch jetzt war die gesuchte Verbindung nicht gebildet worden; auch in diesem Falle war nur Phenylcarbaminsäure-Phenyläther entstanden, unter Freiwerden der einen Hälfte des Phenylcyanats, welches sich beim Oeffnen alsbald durch seinen Geruch bemerklich machte.

$$C_{14}H_{10}N_2O_2 + C_6H_6O = C_{13}H_{11}NO_2 + C_7H_5NO.$$

Ich hatte den Phenylcarbaminsäure-Phenyläther schon vor vielen Jahren einmal direct aus Phenylcyanat und Phenol dargestellt, damals aber wegen mangelnden Materials nur unvollkommen untersucht. Um jeden Zweifel zu verbannen, habe ich den Körper bei dieser Gelegenheit noch ein Mal direct durch Behandlung von Phenylcyanat mit Phenol bereitet. Die so gebildete Verbindung besitzt natürlich genau dieselben Eigenschaften, wie die aus dem Dicyanat gewonnene.

Obwohl die hier mitgetheilten Beobachtungen die Stellung des aus dem Cyanat entstandenen Polymeren mit hinreichender Schärfe bezeichnen, so habe ich doch noch einige weitere Versuche angestellt, welche die Auffassung desselben als Dicyanat unzweifelhaft bestätigen.

Gerade so wie das Alkoholmolecul durch Fixirung von 1 oder 2 Mol. Cyansäure, beziehungsweise in Urethan oder Allophansäure-Aether übergeht, so liefert das Ammoniak, unter dem Einflusse von 1 oder 2 Mol. Cyansäure, Harnstoff oder Biuret. Bestand die Polymerisirung des Cyanats in der Vereinigung von 2 Cyanatmoleculen, so musste das gebildete Dicyanat durch Fixirung der Ammoniake die Bildung einer endlosen Reihe substituirter Biurete veranlassen.

Dies ist nun wirklich der Fall. Ich habe allerdings von der Unzahl der möglichen Verbindungen nur zwei dargestellt.

Diphenylbiuret. Uebergiesst man feingepulvertes Dicyanat mit einer Lösung von Ammoniak in Alkohol, so erfolgt die Umwandlung augenblicklich. Das neugebildete Product ist sehr schwerlöslich in Aether, unlöslich in Wasser. In Alkohol löst es sich leichter auf; aus der heiss gesättigten Lösung setzen sich wohlausgebildete Prismen mit pyramidaler Abstumpfung ab, welche bei 165° schmelzen. Die Analyse zeigte, dass diese Prismen in der That eine Zusammensetzung besitzen, welche sie als Diphenylbiuret charakterisirt.

$$C_{14}H_{10}N_2O_2 + H_3N = C_{14}H_{13}N_3O_2 = C_2(C_6H_5)_2H_3N_3O_2$$

Wenn man statt des Ammoniaks ein Monamin auf das Dicyanat wirken liess, mussten ähnliche, noch höher substituirte Biurete entstehen. Ich habe mich begnügt, ausser dem Ammoniak noch das Anilin in Anwendung zu bringen, um ein triphenylirtes Biuret zu gewinnen.

Triphenylbiuret. Durch längere Digestion von 1 Mol. Dicyanat und 1 Mol. Anilin, auf dem Wasserbade, vereinigen sich beide Substanzen zu einer schönen weissen Krystallmasse. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol werden Prismen mit gerader Endfläche erhalten, welche in hohem Grade den Habitus des Diphenylharnstoffs besitzen, aber schon bei 147° schmelzen, während der Schmelzpunkt des zuletzt genannten Körpers bei 235° liegt. Die Bildung der neuen Verbindung, welche nichts anderes als Triphenylbiuret ist, erfolgt nach der Gleichung

$$C_{14}H_{10}N_2O_2 + C_6H_7N = C_{20}H_{17}N_3O_2 = C_2(C_6H_5)_3H_2N_3O_2.$$

Die Zusammensetzung der vorliegenden Substanz wurde mehrfach und mit besonderer Sorgfalt festgestellt, da in der That ein Triphenylbiuret bereits von Hrn. H. Schiff*) beschrieben worden ist, der dasselbe in einer etwas complexen Reaction erhalten hat. Eine flüchtige Vergleichung der Eigenschaften beider Substanzen genügt um zu erkennen, dass sie ausser der Zusammensetzung nichts Gemeinschaftliches haben.

Hat man das Dicyanat mit einem Ueberschusse von Anilin zum Sieden erhitzt, so zeigt es sich, dass das zunächst gebildete Triphenyl-

*) Schiff, diese Berichte III. 651.

biuret noch 2 Mol. Anilin fixirt hat und in Diphenylharnstoff übergegangen ist.

$C_{14}H_{10}N_2O_2 + 2\,C_6H_7N = 2\,C_{13}H_{12}N_2O = 2\,[C(C_6H_5)_2H_2N_2O]$.

Ich habe die Absicht diese Versuche, bei denen mir, wie bei den früheren, Hr. Friedrich Hobrecker hat freundlichst assistiren wollen, noch auf den Körper auszudehnen, welcher durch die Polymerisirung des Methylcyanats entsteht.

---

80. A. A. de Aguiar und Al. G. Bayer: Zur Geschichte des Naphtazarins.

(Eingegangen am 17. März.)

Im III. Bande (S. 905) dieser Berichte giebt Hr. C. Liebermann die Darstellung und Beschreibung des Naphtazarins, wobei er jedoch die Frage offen lässt, von welcher der beiden bis jetzt bekannten Modificationen des Dinitronaphtalins dieser Körper herstammt. Da der eine von uns im Besitz einer etwas reichlicheren Menge dieser Verbindungen war, so entschlossen wir uns, diese Frage zu entscheiden. Wir glauben damit keineswegs den Untersuchungen Hrn. Liebermann's vorzugreifen, da es der erwähnten Abhandlung nach nicht scheint, dass von seiner Seite Versuche auf diesem Gebiete fortgesetzt würden.

Die beiden Dinitronaphtaline wurden nach einer, von den bekannten verschiedenen Methode, gereinigt und in einem Zustande von Reinheit angewendet, welchen man durch dieselben nur mit äusserster Mühe und grossem Aufwand von Zeit erlangen kann.

Unser erster Versuch erstreckte sich auf die Modification α, (in sechsseitigen Nadeln krystallisirt, Schmelzpunkt 214°) und wurden die Verhältnisse so genommen, wie sie Hr. Liebermann nach Roussin's Vorschrift angiebt. Nur das Zink wandten wir in noch kleinerer Menge an, da, wie es uns schien, die Reaction in den meisten Fällen zu weit ging.

Schon beim Eintragen in die 200° heisse Schwefelsäure, und beim Lösen der gezogenen Proben in Wasser, bemerkten wir die Charaktere, welche als dem Naphtazarin zugehörig, angegeben sind. Es sei uns gestattet, an diesem Orte die Darstellung des Naphtazarins mitzutheilen, wie wir sie verfolgten, um die Identität des Produktes mit dem schon bekannten festzustellen.

In die auf 200° erhitzte Schwefelsäure wird alles Dinitronaphtalin und dann in kleinen Portionen der Zinkstaub eingetragen, worauf die Temperatur noch etwa 20 Minuten lang konstant erhalten, dann aber die Substanz vom Feuer weggenommen wird. Man trägt, wenn dieselbe erkaltet, in kochendes Wasser ein, worauf man die Flüssigkeit

48 Stunden der Ruhe überlässt. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht mit kaltem Wasser ein wenig aus, und behandelt denselben mit ziemlich starker, wässriger Kalilauge; Alles unangegriffene Dinitronaphtalin, falls sich solches vorfindet, kann man nun durch Filtration trennen. Uebersättigt man die schön blau gefärbte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, so schlägt sich rohes Naphtazarin nach einiger Zeit nieder; man filtrirt ab, wäscht aus und trocknet bei 100°.

Es handelt sich nun darum, ein zweites Reaktionsprodukt von dem gebildeten Naphtazarin zu trennen. Es ist dies der schwarze Körper, schwer-, fast unlöslich in kochendem Wasser, welchen Hr. Liebermann erwähnte, und welcher auch uns in keinem unserer Versuche fehlte. Er wird zwar durch Erhitzen zersetzt; dennoch kann man, wie es scheint, durch Sublimation nicht alles Naphtazarin gewinnen, da, gemischt mit einer so grossen Menge unsublimirbarer Substanz, jedenfalls auch ein Theil unseres Farbstoffes verkohlt. Als Beweis könnte die immer sehr geringe Menge sublimirten Naphtazarins dienen, welche man auch aus dem besten Rohprodukte erhält. Aus 6 Gr. eines genau nach Roussin's Vorschrift dargestellten guten Roh-Naphtazarins, erhielten wir als Sublimat nur 0,35 Gr.

Es war uns daher sehr willkommen, als sich uns ein Mittel bot, die Sublimation zu umgehen und durch concentrirte Essigsäure diese Trennung, wenn auch nicht ganz vollständig, zu bewerkstelligen. Man hat nur nöthig, rohes Naphtazarin mit Eisessig zu erwärmen, abzufiltriren, und, da diese Lösung nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, im Sandbad, bei einer 100° wenig übersteigenden Temperatur, abzudestilliren.

So dargestellt, bildet das Naphtazarin eine krystallinische, metallisch grünglänzende Masse, welche alle die charakteristischen, schon bekannten Farbenreaktionen, als die blaue Färbung mit Ammoniak, die prachtvoll rothe Schwefelsäurelösung u. s. zeigt.

Was den so eben angeführten schwarzen Körper anbetrifft, so ist dessen Reinigung sehr schwierig. Ob es eine einzige Substanz ist, lässt sich bis jetzt nicht entscheiden. Da er beinahe unlöslich in fast allen Reagentien ist, so war es uns nur möglich, durch Kochen mit Eisessig alles Naphtazarin davon zu trennen. Selbst da zeigt sich eine eigenthümliche Schwierigkeit. Macht man diese Operation in einem offenen Gefäss, so färbt die Flüssigkeit sich roth mit einem Stich in's violette. Diese Färbung könnte man leicht noch vorhandenem Naphtazarin zuschreiben; Ammoniak jedoch giebt dieser Lösung nie eine blaue Farbe. Er scheint eine Stickstoffverbindung, ein Zwischenglied des Dinitronaphtalins und des Naphtazarins zu sein, wenigstens erhielten wir bei der Verbrennung derselben etwa 6 pCt. Stickstoff. Da es von dem höchsten Interesse ist, diesen Körper, als eines der Hauptprodukte bei dieser Reaction, in Naphtazarin überzuführen oder

seine Bildung ganz zu vermeiden, so werden wir noch mehrere darauf hinzielende Versuche machen.

Wendet man bei der Darstellung unseres Farbstoffes kein Zink an, sondern lässt nur Schwefelsäure allein auf das Dinitronaphtalin wirken, so erzielt man dieselben Resultate. Persoz giebt an, dass die Reactions-Temperatur in diesem Falle viel höher liegt. Durch unsere Versuche konstatirten wir, dass diese Erhöhung nicht nothwendig ist. Bei 200° vollzieht sich die Reaction eben so gut; allerdings ist dann die Zeit bis zur völligen Umwandlung etwa das Dreifache der bei dem gewöhnlichen Prozess angewendeten. Das so erhaltene Naphtazarin enthielt weniger von dem oben erwähnten schwarzen Körper.

Bei Vergleichung dieser beiden Operationen hatten wir Gelegenheit, noch eine andere Bemerkung zu machen. Effectuirt sich die Reaction bei Gegenwart von Zink, so entweicht schweflige Säure, was man nach derselben, wenn die Schwefelsäuredämpfe nachgelassen haben, sehr gut erkennen kann. Bei Weglassung des Zinkes ist dies nicht der Fall. Es scheint also, als ob der Sauerstoff der beiden Nitrogruppen geradeauf nöthig wäre, um das Naphtazarin zu bilden; wird daher, wie hier durch das Zink Sauerstoff entzogen, so muss ihn die Schwefelsäure liefern, welche dann, durch diese hohe Temperatur begünstigt in schweflige Säure übergeht. Der Stickstoff müsste dann frei als Gas entweichen nach der Formel:

$$C_{10}H_6(NO_2)_2 = C_{10}H_4(HO_2)O_2 + N_2.$$

Und in der That, während der ganzen Operation, sowohl mit als ohne Zink, sieht man fortwährend Gas in kleinen Bläschen entweichen, welches möglicherweise Stickstoff ist. Untersalpetersäure oder Stickoxyd gab sich niemals zu erkennen.

Vielleicht wird es möglich sein, nächstens einen direkten Beweis für diese Anschauung in der qualitativen Bestimmung des Stickstoffs zu geben. Bei derselben Gelegenheit werden wir auch Mittheilungen über den von β-Dinitronaphtalin abstammenden Farbstoff machen, den wir mittlerweile erhalten haben.

Chem. Laboratorium d. polytechn. Schule zu Lissabon,
9. März 1871.

---

81. A. Bannow: Ueber isomeres Kaliumcyanat.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium LXXII; vorgetr. vom Verf.)

Die in No. 4 dieser Berichte IV. enthaltene Mittheilung über die Entstehung der Isosulfocyansäure aus Persulfocyansäure und Kaliumhydrat veranlasst mich, einige in ganz analoger Weise mit dem Para-

cyan angestellte Versuche zu erwähnen, deren Veröffentlichung ich wegen ihrer Unvollständigkeit sonst noch hinausgeschoben hätte.

Bereits vor zwei Jahren habe ich aus dem Paracyan durch Einwirkung von Kaliumhydrat ein in schönen langen Nadeln krystallisirendes Salz erhalten, dessen Zusammensetzung sich aus folgenden Analysen ergab:

	I.	II.	Berechnet für KCNO
C	14,93	—	14,8
N	17,65	—	17,26
K	47,0	48,4	48,2
O	—	—	19,72.

Allein trotz der gleichen Zusammensetzung und der grössten Uebereinstimmung in fast allen Eigenschaften, hielt ich von Anfang an dies Salz für verschieden von dem gewöhnlichen Kaliumcyanat, besonders da die abweichende Krystallisation sich in dem Maasse constant erwies, dass sie als Trennungsmethode bei einem Gemische beider Salze angewendet werden konnte. Ein solches Gemenge entsteht u. A. beim Schmelzen von Paracyan mit Cyankalium unter Luftzutritt.

Das neue Salz scheint sich vorzugsweise in Processen zu bilden, welche bei niedriger Temperatur Kaliumcyanat liefern können. Man erhält es daher auch, gemengt mit Chlorkalium, beim Einleiten von Chlorcyan in starke wässerige Kalilauge.

Das auf die eine oder die andere Weise dargestellte Salz krystallisirt aus Alkohol in langen dünnen Nadeln, die sich wesentlich von den undeutlichen, an Salmiakkrystalle erinnernden Formen des auf gewöhnliche Weise gewonnenen Cyanats unterscheiden. In fast allen Reactionen dagegen, sowie in der leichten Zersetzbarkeit stimmt es völlig mit dem bekannten Cyanat überein. Es wurde bisher nur eine Reaction beobachtet, welche dem Cyanat abgeht. Behandelt man die Lösung des Salzes längere Zeit mit Alkali und fällt nach dem Neutralisiren mit Silbernitrat, so erhält man einen weissen lichtbeständigen Niederschlag, von dem folgende analytische Daten gewonnen wurden:

	I.	II.	III.	Berechnet für C_2N_3Ag
C	13,92	13,71	13,84	13,79
N	24,2	23,6	—	24,14
Ag	61,88	61,99	61,71	62,07.

Seine Bildung wäre vielleicht nach folgendem Schema zu erklären:

$$3\,CNOH = H_2CO_3 + C_2N_3H$$

und man hätte ihn als die Silberverbindung der Substanz $\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}NH$ aufzufassen.

Obwohl es nun durchaus nicht an Versuchen gefehlt hat, um die Identität oder Isomerie beider Körper festzustellen, so sind bisher ent-

scheidende Resultate in keiner Weise erlangt worden. Es ist vor allem die Trennung von den andern bei allen obigen Reactionen gebildeten Salzen wegen der Unbeständigkeit des Körpers eine äusserst mühsame Operation, wodurch die Gewinnung irgendwie grösserer Mengen sehr erschwert wird. Ferner scheiterten viele Versuche, welche die Feststellung eines Unterschiedes bezweckten, an dem Umstande, dass häufig Derivate der gewöhnlichen Cyansäure erhalten wurden. So liess sich z. B. der aus dem Silbersalze mit Jodäthyl dargestellte Aether in der Kälte nicht von dem Jodsilber trennen, während beim Erhitzen lediglich gewöhnliches Aethylcyanat resultirte. Diese Umlagerung schliesst sich in bemerkenswerther Weise der von Hrn. Prof. Hofmann*) beobachteten Umsetzung des Methylisocyanurats $(CN)_3 . (OCH_3)_3$ in das gewöhnliche Cyanurat $(CO)_3 (NCH_3)_3$ an, welch letztere Reaction den grossen Vortheil bot, dass beide Körper durch ihren verschiedenen Schmelzpunkt, sowie durch ihre abweichende Zersetzung mit Kaliumhydrat scharf unterschieden werden konnten.

Obgleich bei den Kaliumsalzen die Umwandlung durch die Wärme allein nie wahrgenommen wurde, so findet dieselbe unter andern Bedingungen doch wirklich statt. Im letzten Sommer beobachtete Hr. Dr. Melms im hiesigen Laboratorium diesen Uebergang, als er behufs einer andern Untersuchung Jodcyan mit Kaliumcyanat erhitzte. Während das Jodcyan unzersetzt geblieben war, hatte sich das Kaliumcyanat vollständig in das neue Salz umgelagert. Ich habe die Reaction mit demselben Erfolge wiederholt und gefunden, dass schon eine kleine Menge Jodcyan zu dieser Metamorphose hinreicht.

Für den Fall nun, dass es wirklich gelingt, die Isomerie dieser beiden so ähnlichen Körper zu beweisen, würde man aus der Entstehungsweise des neuen Salzes mittelst Chlorcyan schliessen, dass man es mit der wahren Hydroxylverbindung des Cyans, (CN)OH zu thun habe, während sich für das gewöhnliche Cyanat die aus den meisten seiner Zersetzungen herzuleitende Construction (CO)NH bestätigte. Es ist jedoch aus dem oben Gesagten leicht ersichtlich, dass die Arbeit namhafte Schwierigkeiten bietet, welche zumal durch die grosse Unbeständigkeit dieser sämmtlichen Körper bedingt sind. Nichtsdestoweniger hoffe ich, diese Frage in nächster Zeit endgültig zum Abschluss zu bringen, was um so mehr geboten scheint, als in der Auffindung der analogen beständigeren Schwefelverbindung eine weitere Stütze für die Existenz des Kaliumisocyanats gegeben ist.

*) Diese Berichte III. S. 269.

82. A. Pinner: Darstellung von Acetochloral aus Aldehyd.

(Mittheilung LXXIII aus d. Univers.-Laborator. Berlin; vorgetr. v. Verfasser.)

Vor einem Jahre habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. Krämer die Produkte der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd studirt (d. Ber. III, 383). Wir fanden damals ein neues Chloral, welches zum Crotonaldehyd in derselben Beziehung steht, wie das längst bekannte Acetochloral zum gewöhnlichen Aldehyd. Die Ursache dieser seit Kekulé's schöner Arbeit über Crotonaldehyd nicht mehr auffälligen Erscheinung leiteten wir daher, dass durch die erste Einwirkung des Chlors auf den Aldehyd wasserfreie Salzsäure entstehe, die natürlich auf den unangegriffenen Aldehyd Wasser entziehend, d. h. condensirend wirke und denselben in Crotonaldehyd umwandele, welcher nun seinerseits das Angriffsobjekt für das Chlor geworden ist. Schon damals sprachen wir die Vermuthung aus, dass, wenn der Monochloraldehyd nicht mehr dieselbe grosse Neigung zur Condensation besitze, sich nothwendig gewöhnliches Chloral, wenn auch in geringer Menge, in dem Rohprodukt vorfinden müsse, da der Monochloraldehyd sich zweifelsohne bis zur Sättigung, d. h. bis zum Chloral chloriren würde. In der demnächst erscheinenden ausführlichen Beschreibung unserer Untersuchung in den Annalen führen wir auch ein Hydrat an, dessen Zusammensetzung auf eine Verbindung von Acetochloral und Crotonchloral schliessen lässt, doch ist uns der Nachweis des Vorhandenseins reinen Acetochlorals unter den Produkten der Reaktion damals nicht gelungen.

Allein wenn unsere Schlussfolgerungen richtig waren, so lag der Gedanke nahe, dass bei Eliminirung der entstehenden wasserfreien Salzsäure durch die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd sich Acetochloral bilden müsste. Um alle Chlorwasserstoffsäure bei ihrem Entstehen fortzuschaffen, leitete ich einen langsamen Chlorstrom durch wässerigen Aldehyd, zu welchem gestossener Marmor gesetzt worden war, nachdem ich mich durch einen Versuch überzeugt, dass ohne die Gegenwart von Wasser die entstehende Salzsäure den Marmor unangegriffen lasse. Zuerst wurde der Aldehyd durch Eis gekühlt, allein die Reaktion war der Verdünnung wegen so schwach, dass die Temperatur bald gesteigert werden konnte, um schliesslich die Einwirkung bei 100° zu Ende zu führen. Es wurde also die Operation genau so ausgeführt, wie zur Darstellung von Crotonchloral.

Durch die Gegenwart des Wassers wurde ein grosser Theil des Aldehyds durch das einströmende Chlor oxydirt, die Ausbeute an Chloral war daher nicht bedeutend.

Nachdem der Chlorstrom zwei Tage lang in eine Quantität von 50 Gr. Aldehyd getreten war, war die Operation beendet. Der Kolbeninhalt, welcher aus einer Lösung von Chlorcalcium und Chloral-

hydrat bestand, wurde abdestillirt, um das Chlorcalcium zu entfernen, und schon hier trat die für das Crotonchloralhydrat charakteristische Eigenschaft nicht ein, dass zuerst das feste Hydrat im Kühler in kleinen Blättchen sich absetzt. Das wässerige Destillat wurde mit etwa der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure versetzt und über der Schwefelsäure abdestillirt. Ich erhielt so etwa 15—20 Gr. eines Destillates, welches alle Eigenschaften des Acetochlorals zeigte. Es siedete von 93—110°, war also noch nicht ganz rein, und um seine Identität mit dem bekannten Acetochloral über jeden Zweifel zu erheben, wurde es durch Natronlauge zersetzt. Das Crotonchloral zersetzt sich durch Alkalien, wie wir nachgewiesen haben (d. Ber. l. c.) nach Abspaltung von Ameisensäure und Salzsäure in Dichlorallylen

$$C_4H_3Cl_3O + H_2O = C_3H_2Cl_2 + HCl + CH_2O_2,$$

während Acetochloral durch Alkalien in Ameisensäure und Chloroform zerfällt:

$$C_2HCl_3O + H_2O = CHCl_3 + CH_2O_2.$$

Das Dichlorallylen siedet bei 78°, hat das Gasvolumgewicht 54.5 (H=1) und enthält 65.14% Cl. Das Chloroform siedet bei 63°, hat das Gasvolumgewicht 59.75 und enthält 89.12% Cl. Die Unterschiede sind also so bedeutend, dass an eine Verwechselung, abgesehen von der Verschiedenheit des jedem einzelnen Körper ganz charakteristischen Geruchs nicht gedacht werden kann. Ich habe den Siedepunkt, die Dampfdichte und den Chlorgehalt bestimmt, und alle drei mit denen des Chloroforms übereinstimmend gefunden. Es ist somit der Beweis geliefert, dass unter geeigneten Bedingungen durch direkte Chlorirung des Aldehyds sich Acetochloral erhalten lässt.

---

83. A. Pinner: Ueber eine Verbindung von Aldehyd und Sulfaldehyd.

(Mittheilung LXXIV aus dem Univers.-Laborator., vorgetr. vom Verfasser.)

Um den Sulfaldehyd C_2H_4S darzustellen, leitet man Schwefelwasserstoff in wässerigen Aldehyd. Allmälig beginnt die klare Flüssigkeit sich zu trüben und am Boden des Gefässes scheidet sich ein wasserhelles Oel ab, das durch Säuren zersetzt wird und den festen Sulfaldehyd liefert, dessen Molekularformel bekanntlich, wie Hofmann vor Kurzem gezeigt hat, $C_6H_{12}S_3$ ist. Diese Methode der Darstellung des Sulfaldehyds ist von Weidenbusch (Ann. Ch. Pharm. LXVI. 158) angegeben, auch das oben erwähnte Oel näher untersucht worden. Er fand darin 36.4% C, 6.7% H und 56.4% S, woraus er die Zusammensetzung desselben zu $6(C_2H_4S) + H_2S$ berechnete. Es fange bei 180° zu sieden an, zersetze sich bei der Destillation und hinterlasse eine schwarz gefärbte Krystallmasse von Sulfaldehyd. Bei seiner Zersetzung durch Säuren entweiche Schwefelwasserstoff.

Ich habe in letzterer Zeit Gelegenheit gehabt, Sulfaldehyd in grösseren Mengen darzustellen und habe natürlich den von Weidenbusch angegebenen einfachen Weg eingeschlagen. Ich beobachtete dieselben Erscheinungen, allmälig setzte sich am Boden des Gefässes ein schweres Oel ab, das bei Behandlung mit Säuren den gewünschten Sulfaldehyd lieferte. Allein ich habe nie bei diesen Zersetzungen den Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrnehmen können und unterzog es daher einer neuen Untersuchung. Schon die erste Schwefelbestimmung lehrte mich, dass ich es mit einem anderen Körper zu thun hatte als mit der Verbindung $6(C_2H_4S) + H_2S$, welche Weidenbusch in Händen hatte. Oft ausgeführte Schwefelbestimmungen mit Substanzen verschiedenster Darstellung lieferten dasselbe Resultat. Das von mir erhaltene Oel ist eine Verbindung von Aldehyd und Sulfaldehyd $C_2H_4O + C_2H_4S$, welches 46.15%C, 7.69%H, 30.77%S und 15.39%O enthält. Meine S-Bestimmungen schwanken zwischen 30.65% und 31.39%. Den Kohlenstoff habe ich zu niedrig gefunden (44.3%), weil höchst wahrscheinlich ein Theil des Körpers unverbrannt die glühende Röhre passirt.

Dieses Oel wird bei —8° fest und schmilzt bei —2°, es beginnt bei 35° unter Zersetzung zu sieden. Anfangs geht reiner Aldehyd über, später nimmt das Destillat den äusserst widerlichen Geruch des Oeles an.

Nun bemühte ich mich, das von Weidenbusch analysirte Oel darzustellen, aber ohne Erfolg. Ein durch eine Quantität von 50 Gr. der Verbindung $C_2H_4O + C_2H_4S$ vierzehn Tage lang geleiteter, ziemlich rascher Strom H_2S, bewirkte keine Veränderung (die S-Bestimmung ergab 31.3%), ebenso war ein Strom H_2S durch den festen Sulfaldehyd geleitet, wirkungslos (Weidenbusch giebt an, dass sich alsdann das Oel $6(C_2H_4S) + H_2S$ bilde).

Aber auch Versuche, die Verbindung $C_2H_4O + C_2H_4S$ synthetisch aus den Bestandtheilen direkt zu erhalten, schlugen fehl. Aldehyd und fester Schwefelaldehyd sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung und bei 100° digerirt, bleibt der Sulfaldehyd unverändert, während der Aldehyd zum Theil in Crotonaldehyd sich condensirt.

Bei der Zersetzung durch Säuren scheidet sich der feste Sulfaldehyd aus, und der Aldehyd bleibt in Lösung. Leitet man daher durch das stark saure Filtrat abermals H_2S, so erhält man direkt noch viel festen Schwefelaldehyd. Ebenso erhält man festen Schwefelaldehyd aus Aldehyd und nicht das oben beschriebene Oel, wenn man den Aldehyd stark ansäuert, und alsdann H_2S einleitet.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich von diesem Oele, trotzdem es nicht ohne Zersetzung siedet, Dampfdichtebestimmungen gemacht habe und die Zahlen 61.3 und 59.4 gefunden habe. Bei der Annahme

dass sich das Oel in gewöhnlichen monomolekularen Aldehyd und in festen trimolekularen Sulfaldehyd zerlegt, berechnet sich das Gasvolumgewicht zu 61.2, eine Zahl, die vollständig mit der oben gefundenen übereinstimmt.

84. E. Ador und Victor Meyer: Ueberführung der Brombenzoësäure in Isophtalsäure.

(Vorgetragen von Hrn. V. Meyer.)

Nachdem der Eine von uns vor ungefähr einem Jahre durch Ueberführung der Sulfobenzoësäure in Isophtalsäure für die der Oxybenzoësäure entsprechenden Substitutionsproducte der Benzoësäure (s. g. „Ortho-Reihe"), die 1,3 Stellung nachgewiesen und sich somit für die Salicylreihe die benachbarte Stellung der Seitenketten ergeben hatte, schien es wichtig, diese Ansichten nicht nur auf einen Versuch basirt hinzustellen, da die in der aromatischen Reihe mehrfach beobachteten Umlagerungen der Seitenketten bei der Beurtheilung der Stellungen die äusserste Vorsicht nothwendig erscheinen lassen. Obwohl man es nun an Versuchen nicht fehlen liess, entweder durch Ueberführung eines Gliedes der Salicylreihe in Phtalsäure oder noch eines anderen Gliedes der Oxybenzoëreihe in Isophtalsäure, jene Auffassungen zu bestätigen, so blieben doch alle in dieser Richtung angestellten Experimente ohne Resultat. Aus der grossen Anzahl der zu diesem Zwecke unternommenen Versuche wollen wir hier nur erwähnen, dass es nicht gelang, nach der interessanten, von Hofmann zur Umwandlung der aromatischen Monamine, in kohlenstoffreichere Säuren angewandten Methode die NH_2-Gruppe in der Amidobenzoësäure und ihrem Aether durch COOH zu ersetzen; dass die Chlorsalylsäure weder durch Behandlung ihres Methyläthers mit Kohlensäure und Natrium, noch durch Zusammenschmelzen ihres Kaliumsalzes mit Cyankalium (in letzterem Falle trat völlige Verkohlung ein) in eine Dicarbonsäure übergeführt werden konnte. Auch der Brombenzoësäure-Methyläther*), welcher nach der Methode

*) Aetherarten der Brombenzoësäure waren bisher nicht bekannt. Der erwähnte Methyläther, durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz erhalten, bildet, aus Alkohol krystallisirt, prächtige, harte, durchsichtige Tafeln, die bei 81°—82° schmelzen.

Bei der Verbrennung gaben: 0,1957 Grm. Substanz 0,3210 Grm. CO_2 und 0,0613 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C . . .	44,65	44,71
H . . .	3,25	3,47.

Die Indifferenz des Aethers gegen Natrium rührt jedenfalls davon her, dass in Folge einer beginnenden Einwirkung des Natriums auf die $COOCH_3$-Gruppe, das Metall sich sofort mit einer dünnen Schicht bedeckt, welche dasselbe unwirksam macht. Ein directer Versuch mit Benzoësäther bestätigt diese Ansicht. Bringt man Benzoësäther in trockenem Benzol mit Natrium zusammen, so umkleidet sich das Metall alsbald mit einer Schicht, welche seine weitere Wirkung aufhebt.

von Fittig in trockenem Aether mit Jodmethyl und Natrium behandelt wurde, blieb bei dieser Behandlung unangegriffen, desgleichen beim Erhitzen mit Jodmethyl und Silberstaub, wobei nur das Jodmethyl zersetzt wurde. Endlich stellten wir das von Wroblewsky entdeckte Bromtoluol, welches bei der Oxydation die gewöhnliche Monobrombenzoësäure liefert, nach der vom Entdecker angegebenen Methode aus gebromtem Toluïdin*) (durch Zersetzung des schwefelsauren Diazobromtoluols mit absolutem Alkohol) dar und unterwarfen dasselbe, behufs Ueberführung in Isoxylol der Fittig'schen Reaction; nach vielstündigem Stehen der Mischung war indessen das ganze Jodmethyl zersetzt, während das Bromtoluol unverändert geblieben war.**)

Durch diese und noch mannigfache andere negative Resultate gelangten wir zu der Erkenntniss, dass das ameisensaure Natron gegenwärtig das einzige Mittel ist, um von einem Substitutionsproducte der Benzoësäure zu der entsprechenden Dicarbonsäure zu gelangen. Trotz des negativen Resultates, das die Einwirkung dieses Reagens auf Chlorsalylsäure ergeben hatte***), untersuchten wir das Verhalten desselben gegen Brombenzoësäure und es gelang uns, das Brom derselben durch den Ameisensäurerest zu ersetzen. Die so gewonnene Säure erwies sich als Isophtalsäure; hierdurch ist die Richtigkeit der von dem Einen von uns†) vorgeschlagenen Bezeichnung „1,3 Reihe" für die sonst als „Ortho-Reihe" bezeichnete Gruppe der Benzoëderivate von Neuem bewiesen.

Reine Monobrombenzoësäure wurde in das Kaliumsalz übergeführt und dies mit dem gleichen Gewicht ameisensauren Natrons geschmolzen. Zur Vollendung der Reaction ist starkes Erhitzen nothwendig, weshalb man zweckmässig nicht zu grosse Mengen zu einer Operation verwendet. Die dunkelbraune Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt. Die beim Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Säure wird durch Lösen in Ammoniak, Kochen mit Thierkohle und abermaliges Fällen gereinigt und, nachdem sie durch anhaltendes Kochen mit Wasser von regenerirter Benzoësäure befreit ist, in das Bariumsalz übergeführt. Die aus diesem Salze abgeschiedene Säure ist reine Isophtalsäure. Sie schmilzt erst oberhalb 300°, lässt sich ohne wesentliche Zersetzung sublimiren und löst sich in heissem Wasser, aus dem sie sich beim Erkalten in weissen Flocken abscheidet. Unter dem Mikroskope erscheint sie in Form feiner weisser Nadeln.

---

*) Das zu den Versuchen verwandte Toluïdin war aus schön krystallisirtem Nitrotoluol dargestellt, welches wir der Güte des Hrn. Dr. Martius verdanken.

**) Das 1,3 Bromtoluol verhält sich in dieser Beziehung wie Brommesitylen, welches nach Fittig ebenfalls nicht methylirt werden kann.

***) V. Meyer, diese Berichte III. S. 353.

†) Ann. Chem. Pharm. Bd. 156, S. 297.

0,2012 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4266 Grm. CO_2 und 0,0688 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C . .	57,83	57,80
H . .	3,62	3,77.

Das in Wasser leicht lösliche Bariumsalz krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in feinen Nadeln, die 3 Molecüle Krystallwasser enthalten.

0,2934 Grm. verloren bei 160° 0,0447 Grm. H_2O und gaben 0,1908 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba . .	45,52 pCt.	45,1 pCt.
H_2O . .	15,21 „	15,24 „

Das Silbersalz ist ein in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Die Identität der Säure mit der Isophtalsäure ist somit erwiesen.

Terephtalsäure oder Phtalsäure entstehen bei der Reaction nicht. —

Das Gelingen dieses Versuches erscheint einigermaassen auffällig, wenn man sich erinnert, dass das Kaliumsalz der Chlorsalylsäure beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron nur Benzoësäure lieferte.*) Auch die der Chlorsalylsäure isomere 1,3 Chlorbenzoësäure liefert bei gleicher Behandlung grosse Mengen von Benzoësäure, aus welcher sich jedoch eine geringe Menge einer sehr hoch schmelzenden Säure isoliren liess, die jedenfalls Isophtalsäure war. Es scheint demnach wesentlich von der Natur des im Benzolkern befindlichen Halogens abzuhängen, ob das ameisensaure Natron nur als Wasserstoffquelle resubstituirend, oder Kohlenstoff zuführend, wirkt. Auch bei der oben beschriebenen Synthese werden beträchtliche Mengen von Benzoësäure regenerirt, ein Beweis, dass auch hier ein Theil des ameisensauren Natrons sich unter Abgabe von Wasserstoff spaltet, welcher letzterer die Brombenzoësäure in Benzoësäure umwandelt.

Zum Schluss noch einige Bemerkungen über die synthetisch erhaltene Isophtalsäure. Wie schon wiederholt hervorgehoben, gleicht die aus Sulfo- oder Brombenzoësäure dargestellte Isophtalsäure in allen Stücken der Isophtalsäure aus Isoxylol, mit Ausnahme der der letzteren zukommenden Eigenschaft, aus Wasser in langen Nadeln zu krystallisiren. Die aus Benzoësäure gewonnene Säure konnte immer nur in Flocken erhalten werden, die erst unter dem Mikroskope nadelförmig erschienen, und die durch noch so oft wiederholtes Umkrystallisiren ihre Gestalt nicht änderten. Um nun jeden Zweifel an der Identität zu verscheuchen, wurde eine Quantität der Isophtalsäure — dargestellt aus Sulfobenzoësäure und ameisensaurem Natron — in den Me-

*) V. Meyer, l. c.

thyläther übergeführt. Der Isophtalsäure-Methyläther ist von Hrn. Baeyer kürzlich mit Hülfe der aus Mellithsäure gewonnenen Isophtalsäure dargestellt und wurde uns freundlichst zum Vergleiche zur Disposition gestellt.

Der Methyläther, den wir durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz gewannen, erwies sich, nachdem er durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt war, mit dem des Hrn. Baeyer absolut identisch; er bildete weisse feine, lange Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 64—65° C. lag; der uns von Hrn. Baeyer übergebene Aether zeigte, an demselben Thermometer, den Schmelzpunkt 63—65° C., und war, abgesehen von einer geringen gelblichen Färbung, welche dem letzteren anhaftete, von dem unsrigen in keiner Hinsicht zu unterscheiden. — Auch die aus Brombenzoësäure gewonnene Isophtalsäure wurde in den Methyläther übergeführt, welcher sich mit den genannten im Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften völlig identisch erwies.

---

85. A. W. Hofmann: Ueber Biuret und verwandte Verbindungen.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium LXXV; vorgetragen vom Verfasser.)

Die Darstellung der substituirten Biurete, über welche ich in einem vorhergehenden Aufsatze*) berichtet habe, ist Veranlassung gewesen, auch mit dem normalen Biuret einige Versuche auszuführen. Diese Versuche sind allerdings zunächst nur zu meiner eigenen Belehrung unternommen worden; einige der beobachteten Thatsachen scheinen gleichwohl der Mittheilung nicht unwerth.

Das Biuret ist 1847 in dem Magnus'schen Laboratorium von Hrn. Wiedemann**) entdeckt worden. Es ist bisher nur selten Gegenstand der Bearbeitung gewesen; unter denen, die sich mit demselben beschäftigt haben, sind Hr. Finckh und später Hr. Baeyer zu nennen.

Die Darstellung des Biurets wurde nach dem Verfahren ausgeführt, welches Hr. Wiedemann angegeben hat, nämlich durch Schmelzen des Harnstoffs bei einer Temperatur von 150—160°. Ich war erstaunt über die Leichtigkeit, mit welcher sich der Körper aus dem Harnstoff bildet und über die reiche Ausbeute an demselben. Für einen Versuch im Kleinen ist es in der That nur nöthig den Harnstoff einige Augenblicke auf die Temperatur zu bringen, bei welcher er sich unter Ammoniakentwickelung zersetzt, das Schmelzproduct in

*) Hofmann, diese Berichte Jahrg. IV, S. 246.
**) Wiedemann, Pogg. Ann. LXXIV, 1867.

Wasser aufzulösen, einige Tropfen Kupfervitriollösung hinzuzufügen und mit einem Ueberschusse von Natriumhydrat zu vermischen, um alsbald die schöne Biuretreaction zu erhalten. Bei Anwendung einer geringen Menge von Kupfersalz nimmt die Lösung eine zwiebelrothe Färbung an, mit einem Stich in's Carmoisinrothe; bei einem Ueberschusse von Kupfersalz erscheint die Flüssigkeit tief violett. Der Versuch lässt sich mit einem halben Gramm, und selbst weniger Harnstoff anstellen, und wird oft mit Vortheil ausgeführt werden, um die Gegenwart von Harnstoff in kleiner Quantität zu constatiren; jedenfalls eignet sich die Reaction zu einem schönen Collegienversuch. Hr. Wiedemann empfiehlt die Schmelze mit Bleiacetat zu fällen; aus der durch Schwefelwasserstoff entbleiten Flüssigkeit schiesst das Biuret beim Abdampfen an. Bei meinen Versuchen wurde diese ganze Behandlung unterlassen. Der Harnstoff wurde im Oelbad einige Zeit auf 150—160° erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich in Folge von Cyanursäurebildung nicht mehr vollständig löste, und die Masse alsdann mit Wasser ausgekocht. Das beim Erkalten anschiessende Biuret ist noch cyanursäurehaltig: durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, zuletzt aus verdünntem Ammoniak, wird es vollkommen rein erhalten. Der unlösliche Rückstand wird auf Cyanursäure verarbeitet; die Mutterlauge des Biurets enthält stets noch erhebliche Mengen von Harnstoff der für eine neue Darstellung zur Verwerthung kommt.

Was die Eigenschaften des Biurets anlangt, so bezeichnet Hr. Wiedemann dasselbe als einen leicht in kaltem Wasser, noch leichter in siedendem Wasser löslichen Körper. Dieser Angabe kann ich nicht ganz beipflichten: 100 Th. Biuret brauchen bei 0°, 8025 Th., bei 15°, 6493 Th. Wasser zur Lösung; bei 106°, dem Siedepunkt der gesättigten Lösung, erfordern 100 Th. Biuret, 222 Th. Wasser zur Lösung. Wenn also auch gegen die Leichtlöslichkeit in siedendem Wasser nichts eingewendet werden kann, so muss das Biuret doch entschieden als ein in kaltem Wasser schwerlöslicher Körper gelten. Hrn. Wiedemann's fernere Angabe, dass das Biuret sich in körnigen Krystallen absetze, kann ich nur für die noch unreine Substanz bestätigen; in dem Maasse als sie reiner wird, krystallisirt sie in langen, wohl ausgebildeten Nadeln. Ich erwähne dies besonders desshalb, weil das Auftreten in zwei so verschiedenen Formen Veranlassung zur Annahme einer isomeren Modification des Biurets, eines Isobiurets gegeben hat. Bei seiner grossen Untersuchung über die Abkömmlinge der Harnsäure ist Hr. Baeyer*) dem Biuret in einer neuen und sehr interessanten Reaction begegnet, nämlich in der Umbildung des Tribromacetylharnstoffs durch das Ammoniak, welches neben Bromofrom eine Substanz von der Zusammensetzung und den

*) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. CXXX, 154.

Eigenschaften des Biurets erzeugt. Allein diese Substanz krystallisirt stets in Nadeln von vollendeter Schönheit, ganz verschieden von den Krystallen des Biurets, wie man sie direct aus dem Harnstoff erhält. Hr. Baeyer hat deshalb geglaubt, das aus dem Tribromacetylharnstoffe gewonnene Biuret als ein Isomeres des von Hrn. Wiedemann entdeckten Körpers ansprechen zu müssen, und er wurde in dieser Auffassung durch kleine Abweichungen in den Schmelzpunkten der auf den verschiedenen Wegen gewonnenen Substanzen bestärkt. Nach Baeyer schmilzt das Biuret bei 177°, das Isobiuret bei 185°.

Einwirkung des Ammoniaks auf den Allophansäure-Aethyläther. Als ich mich zuerst mit dem Biuret beschäftigte, war ich ganz geneigt Hrn. Baeyer beizupflichten, denn eine neue und sehr einfache Reaction hatte mir diesen Körper mit genau den Eigenschaften geliefert, wie sie Hr. Baeyer dem Isobiuret zuschreibt. In dem Aufsatze, den ich soeben der Gesellschaft mitgetheilt habe, ist bereits auf die nahe Beziehung aufmerksam gemacht worden, welche zwischen den Allophanaten und Biureten obwaltet; nachdem man festgestellt hatte, dass sich das diphenylirte Dicyanat unter dem Einflusse der Alkohole in phenylirte Allophanate, unter dem der Ammoniake in phenylirte Biurete verwandle, lag der Gedanke sehr nahe, die Ueberführung des normalen Allophansäure-Aethyläthers in normales Biuret durch die Einwirkung von Ammoniak zu versuchen.

Der Erfolg hat denn auch dieser Erwartung entsprochen. Allophansäure-Aethyläther, in geschlossener Röhre mit wässerigem Ammoniak einige Stunden bei 100° digerirt, verwandelt sich leicht und vollständig in Biuret.

$$C_2H_2N_2O_2, C_2H_6O + H_3N = C_2H_2N_2O_2, H_3N + C_2H_6O.$$

Beim Erkalten der Röhre krystallisirt alsbald das Biuret in zolllangen, schneeweissen prächtigen Nadeln aus; die abfiltrirte Flüssigkeit liefert bei der Destillation erhebliche Mengen von Alkohol. Das aus dem Allophansäure-Aether entstehende Biuret schmilzt bei 190°.

Bei eingehender Untersuchung der in diesen verschiedenen Reactionen gebildeten Substanzen erkennt man bald, dass hier in der That nur ein Körper vorliegt. Die Zersetzung des Harnstoffs durch die Wärme, die Einwirkung des Ammoniaks auf den Tribromacetylharnstoff und die Umwandlung des Allophansäure-Aethers durch Ammoniak liefern dasselbe Biuret. Wenn sich das aus dem Harnstoff erhaltene Biuret zunächst so ganz anders darstellt, als die auf den beiden anderen Wegen gewonnene Substanz, so rührt dies einzig und allein von der beigemengten Cyanursäure her; sobald dieselbe durch Umkrystallisation und zumal durch schliessliche Behandlung mit Ammoniak weggenommen ist, hat jeder Unterschied aufgehört. Auf die Abweichungen in den Schmelzpunktsbestimmungen darf man nicht zu viel Gewicht legen, da sich der Schmelzpunkt des Biurets nur sehr

schwer bestimmen lässt; der Schmelzpunkt fällt nämlich mit der Zersetzungstemperatur fast zusammen, die geschmolzene Substanz entwickelt stets Ammoniak und enthält dann Cyanursäure, der scheinbare Schmelzpunkt wird daher auch zumal von der Menge der angewendeten Substanz abhängig sein.

Noch mag hier bemerkt werden, dass ich den aus dem Allophansäure-Aether entstandenen Körper nicht nur durch die Vergleichung der Eigenschaften, sondern auch durch die Analyse und die Bestimmung des Wassergehaltes mit dem Biuret identificirt habe. Derselbe enthält, wie das Biuret aus Harnstoff, 1 Mol. Wasser, welches bei 110° vollständig entweicht.

Einwirkung des Anilins auf den Allophansäure-Aethyläther. Die leichte Biuretbildung aus dem Allophanat hat Veranlassung gegeben auch das Anilin auf den Allophansäureäther einwirken zu lassen. Wird eine Mischung beider Substanzen längere Zeit zum Sieden erhitzt, so erstarrt die Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einer Masse verfilzter Nadeln, welche man durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des überschüssigen Anilins und mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sie schwerlöslich sind, rein erhält. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 210°. Ich glaubte zunächst das monophenylirte Biuret vor mir zu haben,

$$C_2H_2N_2O_2,C_2H_6O+(C_6H_5)H_2N=C_2H_2N_2O_2,(C_6H_5)H_2N+C_2H_6O,$$

allein die Analyse zeigte, dass die Reaction weiter gegangen war, und dass sich dieses unter Alkoholabspaltung in erster Instanz gebildete monophenylirte Biuret durch Eintausch von Anilin gegen Ammoniak in diphenylirtes Biuret verwandelt hatte.

$$C_2H_2N_2O_2,(C_6H_5)H_2N+(C_6H_5)H_2N=C_2H(C_6H_5)N_2O_2,(C_6H_5)H_2N+H_3N$$

In der That wurde bei der Wiederholung des Versuchs neben Alkoholausscheidung die Entwickelung sehr erheblicher Mengen von Ammoniak beobachtet.

Einwirkung des Aethylamins auf den Allophansäure-Aethyläther. Mit einer starken wässrigen Lösung von Aethylamin auf 100° erhitzt, blieb der Allophansäure-Aethyläther unverändert; bei 160° aber fand Einwirkung statt. Der Process verlief aber nicht in ähnlichem Sinne wie beim Anilin. Die Umbildungsproducte waren Urethan, Kohlensäure und Ammoniak, offenbar entstanden durch die Einwirkung, nicht des Aethylamins, sondern des Wassers, welches 1 Mol. Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak verwandelt hatte. Mit Wasser auf 160° erhitzt, erleidet der Allophansäure-Aether in der That genau dieselbe Metamorphose.

Einwirkung des Anilins auf das Biuret. Die durch die Einwirkung des Anilins auf das Aethylallophanat gebildete Verbindung entsteht mit der allergrössten Leichtigkeit direct aus dem Biuret durch Behandlung mit Anilin. Erhält man eine Auflösung von Biuret in Anilin

einige Zeit lang bei der Siedetemperatur der letztgenannten Verbindung, so entwickeln sich Ströme von Ammoniak, und nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer gefärbten Krystallmasse, welche durch Behandlung mit Salzsäure und Krystallisation aus Alkohol alsbald rein erhalten wird. Die so gewonnenen Krystalle wurden mit den aus dem Aethylallophanat erhaltenen durch die Analyse und die Schmelzpunktsbestimmung identificirt.

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung

$$C_2H_3N_3O_3, H_3N + 2\,[(C_6H_5)H_2N] = C_2H(C_6H_5)N_3O_3, (C_6H_5)H_2N + 2\,H_3N.$$

Die aus dem Aethylallophanat oder dem Biuret erzeugte diphenylirte Verbindung ist mit dem aus dem Phenyldicyanat (vergl. S. 246) entstehenden Diphenylbiuret isomer, nicht identisch. Schon die verschiedenen Schmelzpunkte, 210 und 165, lassen in dieser Beziehung keinen Zweifel. Aber auch im übrigen Verhalten zeigen sich sehr wesentliche Abweichungen. Das aus dem Biuret direct entstehende Product, welches zur Unterscheidung von dem schon früher beschriebenen, aus dem Phenyldicyanat gebildeten Körper als α Diphenylbiuret bezeichnet werden mag, ist, wie bereits bemerkt, sehr schwer löslich in Alkohol, während das β Diphenylbiuret sich mit Leichtigkeit in dem genannten Lösungsmittel auflöst. Es war von einigem Interesse Aufschluss über die Atomlagerung in diesen beiden isomeren Moleculen anzustreben. Wenn man erwägt, dass die Componenten des Biurets zunächst 2 Mol. Cyansäure und 1 Mol. Ammoniak sind, so sind zwei Isomere denkbar, je nachdem wir entweder die beiden Phenylgruppen an die Stelle des Wasserstoffs in der Cyansäure, oder aber eine Phenylgruppe an die Stelle des Wasserstoffs in der Cyansäure und die zweite an die des Wasserstoffs im Ammoniak einschieben.

Biuret	$CHNO$,	$CHNO$,	H_3N,
α Diphenylbiuret .	$CHNO$,	$C(C_6H_5)NO$,	$(C_6H_5)H_2N$,
β Diphenylbiuret	$C(C_6H_5)NO$,	$C(C_6H_5)NO$,	H_3N.

Es war einige Aussicht vorhanden, diese verschiedene Structur der beiden Isomeren durch die Einwirkung des Ammoniaks feststellen zu können. Ich dachte die α Varietät würde normalen Harnstoff, Monophenylharnstoff und Anilin liefern, während die β Varietät in Monophenylharnstoff und Ammoniak zerfallen würde. Leider gehen aber beide Molecule erst bei so hoher Temperatur auseinander, dass sich unter Mitwirkung der Elemente des Wassers alsbald nur die letzten Zersetzungsproducte, Kohlensäure, Ammoniak und Anilin in den Digestionsröhren vorfanden. Ebensowenig konnte durch die Behandlung mit Anilin die verschiedene Constitution beider Körper enthüllt werden. Längere Zeit mit einem Ueberschusse von Anilin erhitzt, verwandelten sich beide unter Ammoniakentwickelung in Diphenylharnstoff. Zu glücklicheren Ergebnissen führte die Behandlung beider Substanzen mit Säuren. Als ein Strom trockner Salzsäure über dieselben geleitet wurde,

entstand bei dem αDiphenylbiuret in der That Phenylcyanat und Anilin in reichlicher Menge. Die Cyansäure hatte ich in der Form von Cyanursäure aufzufinden gehofft; diese liess sich indessen nicht nachweisen, und ich vermuthe jetzt, dass sie mit Salzsäure vereinigt in Gestalt der merkwürdigen von Wöhler entdeckten Verbindung von Cyansäure und Salzsäure entwichen war. Als Zersetzungsproducte des βDiphenylbiurets wurden in der That nur Phenylcyanat und Ammoniak aufgefunden, ganz wie es mit der oben entwickelten Auffassung übereinstimmt.

Für die beschriebenen Versuche wurde das Biuret in etwas grösserer Menge bereitet. Eine Hauptschwierigkeit, auf welche man bei dieser Darstellung stösst, ist die, dass es niemals gelingt, die ganze Masse des Harnstoffs in Biuret überzuführen. Eine grössere Menge Harnstoff bleibt unzersetzt, ein anderer Antheil geht in Cyanursäure über.

Um diesem Uebelstande zu begegnen hat Hr. Baeyer*) vorgeschlagen, den Harnstoff in Gegenwart von Phenol zu erhitzen, wodurch jedenfalls eine gleichmässigere Verbreitung der Wärme gesichert und ein Ueberhitzen vermieden ist. Allein es bilden sich auch in diesem Falle erhebliche Mengen von Cyanursäure. Es schien daher wünschenswerth, die Zersetzungstemperatur des Harnstoffs durch Zusatz einer niedriger als Phenol siedenden Flüssigkeit noch weiter herabzudrücken.

Einwirkung der Wärme auf den Harnstoff in Gegenwart von Amylalkohol. Erhitzt man eine Mischung von etwa 1 Th. Harnstoff und 2 Th. Amylalkohol in einem Kolben mit Rückflusskühler, so entwickeln sich alsbald Ströme von Ammoniak. Beim Erkalten, nach Verlauf einiger Stunden, erstarrt die Flüssigkeit zu einer prachtvollen Krystallmasse. Diese Krystalle sind kein Harnstoff mehr, sie sind aber auch kein Biuret. Schwerlöslich in kaltem, leichter löslich in siedendem Wasser, löslich gleichfalls in Alkohol, lässt sich der krystallinische Körper schnell und leicht im Zustande der Reinheit erhalten. Bei der Krystallisation aus heissem Wasser setzt er sich in weissen Schuppen ab, die sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit zu einer schillernden Haut vereinigen. Mit den Wasserdämpfen geht er reichlich über. Er schmilzt bei 162° und zerlegt sich beim stärkeren Erhitzen in Cyansäure und Amylalkohol. Eigenschaften sowohl, als die durch die Analyse ermittelte Zusammensetzung charakterisiren diese durch die Einwirkung des Amylalkohols auf den Harnstoff gebildete Substanz als den schon vor vielen Jahren von Schlieper*) bei der Behandlung des

*) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. CXXXI. 252.
*) Schlieper, Ann. Chem. Pharm. LIX. 28.

Amylalkohols mit Cyansäure erhaltenen Allophansäure-Amyläther:

$$C_7H_{14}N_2O_3 = 2\,CHNO,\ C_5H_{12}O,$$

dessen Bildung unter diesen Umständen keiner besonderen Erläuterung bedarf.

Die Mutterlauge des Allophansäure-Amyläthers enthält ausser Harnstoff noch eine in fettglänzenden Krystallen anschiessende Substanz, welche weit schmelzbarer ist. Diese Krystalle schmelzen bei 60° und lassen sich unschwer als das von Medlock*) durch Einwirkung des Ammoniaks auf das Amylchlorocarbonat dargestellte Amylurethan

$$C_6H_{13}NO_2 = CHNO,\ C_5H_{12}O$$

erkennen, dessen Bildung ebenso verständlich ist. Man kann annehmen, dass es das erste Product der Einwirkung des Amylalkohols auf den Harnstoff ist, und dass sich das Allophanat erst in zweiter Instanz bildet, indem ein zweites Harnstoffmolecul zersetzt wird in Ammoniak, welches entweicht, und in Cyansäure, welche sich dem Urethan hinzuaddirt. Es kann sich aber auch zuerst Allophanat bilden, welches ein additionelles Alkoholmolecul fixirend in Urethan übergeht.

Erhitzt man in der That eine Mischung von 1 Mol. Amylallophanat und 1 Mol. Amylalkohol einige Stunden lang in geschlossener Röhre auf 160—180°, so zeigt sich beim Oeffnen der Röhre der Inhalt derselben in Amylurethan verwandelt.

In der Aethylreihe vollendet sich die Reaction, offenbar der niedrigen Temperatur halber, bei welcher man arbeiten muss, viel weniger leicht. Als eine Mischung von Harnstoff und Aethylalkohol 36 Stunden lang im Ballon mit Rückflusskühler erhitzt worden war, hatte sich kein Allophansäureäther gebildet, wohl aber eine nicht unerhebliche Menge Urethan, welches durch seine Löslichkeit in Aether, durch seine Krystallisation und durch seinen Schmelzpunkt (52°) identificirt wurde.

Aus den mitgetheilten Untersuchungen erhellt die Beziehung zwischen den Urethanen und Allophanaten, welche indessen auch schon durch die Versuche von Liebig und Wöhler unzweifelhaft geworden war, von Neuem in so unzweideutiger Weise, dass es weiterer Versuche wohl nicht mehr bedarf.

Wo immer Cyansäure oder ein Cyanat mit einem Alkohol in Berührung kommt, sind die Bedingungen für Urethan- und Allophanatbildung gegeben. Ist der Alkohol in Ueberschuss, so entsteht Urethan, ist die Cyansäureverbindung vorwaltend, so wird Allophanat erzeugt. Der Versuch zeigt, dass die Mutterlauge des Allophansäure-Aethyläthers stets in reichlicher Menge Urethan enthält, offenbar das erste Product

*) Medlock, Ann. Chem. Pharm. LXXI. 104.

der Einwirkung der Cyansäure auf den Alkohol, aus welchem erst durch weitere Cyansäureaufnahme der Allophansäureäther entsteht. Ich habe mich in der That durch besondere Versuche überzeugt, dass das reine aus Chlorkohlensäureäther bereitete Urethan begierig Cyansäure absorbirt und Allophanat liefert. Umgekehrt wird fertig gebildetes Allophanat, längere Zeit mit Aethylalkohol bei 160° digerirt, wieder vollständig in Urethan zurückgeführt. Ist der Digestionsprocess unterbrochen worden, ehe sich alles Allophanat umgesetzt hat, so lassen sich beide Substanzen mit Leichtigkeit durch Aether von einander trennen, in welchem das Urethan leicht löslich, das Allophanat unlöslich ist.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht der eifrigen Unterstützung zu gedenken, deren ich mich von Seiten Hrn. Georg Krell's bei Anstellung der beschriebenen Versuche zu erfreuen gehabt habe.

---

88. R. Clausius: Bemerkungen zu einem Aufsatze des Hrn. Mohr über die ungleiche Leitungsfähigkeit der Gase für Wärme.

(Eingegangen am 20. März.)

Im zweiten diesjährigen Hefte dieser Berichte (S. 85) befindet sich ein Aufsatz des Hrn. Mohr, in welchem er den Umstand, dass specifisch leichtere Gase die Wärme besser leiten als schwerere, daraus erklärt, dass die leichteren Molecüle bei gleicher Temperatur eine grössere Geschwindigkeit haben, als die schwereren. Er betrachtet diese Erklärung als neu, und kündigt im Eingange des Aufsatzes den zu behandelnden Fall als einen solchen an, „wodurch eine bisher vollkommen unerklärte Thatsache, nämlich die von Magnus entdeckte ungleiche Leitungsfähigkeit der Gase für Wärme eine sehr schöne Deutung findet."

Nun habe ich aber schon im Jahre 1862 eine ziemlich ausgedehnte Abhandlung über die Wärmeleitung der Gase publicirt,*) in welcher ich die Wärmeleitung aus der Molecularbewegung erklärt und ihren Zusammenhang mit dem specifischen Gewichte bestimmt nachgewiesen habe. Am Schlusse der Abhandlung sind die darin gewonnenen Resultate übersichtlich in vier kurze Sätze zusammengefasst, deren letzter lautet: „Das Wärmeleitungsvermögen ist bei leichteren Gasen grösser als bei schwereren, und muss daher insbesondere beim Wasserstoff bedeutend grösser sein, als bei allen anderen Gasen."

Ich muss vermuthen, dass Hr. Mohr diese Abhandlung nicht gekannt hat, was mich aber insofern befremdet, als er selbst meine

*) Pogg. Ann. Bd. 115 S. 1 und Abhandlungen über die mechanische Wärme-Theorie Bd. II. S. 277.

Abhandlungen-Sammlung, in welcher auch diese Abhandlung sich befindet, bei einer anderen Veranlassung citirt hat.

Auch eine fernere, in dem Aufsatze von Mohr erwähnte Erscheinung, nämlich, dass bei gleich starkem galvanischen Strome ein in Kohlensäure befindlicher Platindraht schon glühen kann, während ein in Wasserstoff befindlicher ebensolcher Draht noch dunkel ist, habe ich in einer besonderen Abhandlung vom Jahre 1852*) weitläufig besprochen.

---

87. Alex. Naumann: Ueber das Avogadro'sche Gesetz.

(Eingegangen am 20. März.)

Thomsen hat in diesen Berichten IV. 183 einen dritten Angriff gegen meine Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes gebracht, der zwar keine weiteren sachlichen Gründe gegen die Richtigkeit derselben, dagegen manche sonstige Behauptungen enthält, denen gegenüber Stillschweigen vielleicht missdeutet werden könnte.

Wenn ich daher zum dritten- und hoffentlich letztenmal genöthigt bin, auf die Angriffe Thomsen's zu antworten, so darf ich vorausschicken, dass trotz der letzteren die Tragweite der von mir versuchten Ableitungen des Avogadro'schen Gesetzes aus der mechanischen Gastheorie dieselbe geblieben ist, wie ich sie Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII. 347 bezeichnet habe. Der Beweis ist geliefert unter der Voraussetzung, dass eine Aenderung der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle beim Mischen und dadurch erfolgenden häufigen Zusammenstoss der Molecüle der verschiedenen Gase eintrete, wenn dieselbe für die Molecüle der verschiedenen Gase verschieden wäre. Lothar Meyer**) und neuerdings R. A. Mees***) haben sich in gleichem Sinne ausgesprochen trotz der oder vielmehr in Folge der von Thomsen vorgebrachten Einwendungen, haben also die Nichtigkeit der letzteren beziehungsweise deren erfolgte Widerlegung anerkannt.

Was die von Thomsen versuchten Angriffe anlangt, so habe ich den ersten†) widerlegt, indem ich††) einerseits, unter Berufung auf ein von Clausius erhaltenes Resultat der mechanischen Wärmetheorie bezüglich des Verhältnisses der lebendigen Kraft der Molecularbewegung zu der gesammten in einem Gase enthaltenen lebendigen Kraft, näher ausführte, warum das Gleichbleiben der Temperatur beim Mischen verschiedener, nicht auf einander einwirkender Gase von

*) Pogg. Ann. Bd. 87 S. 501.
**) Diese Berichte IV. 26, 30.
***) Diese Berichte IV. 198.
†) Diese Berichte III. 828.
††) Diese Berichte III. 862.

derselben Temperatur die Annahme der Uebertragung von lebendiger Kraft des einen Gases auf das andere ausschliesst und somit zum Avogadro'schen Gesetze drängt; und indem ich andererseits, was nach Vorstehendem nicht einmal nöthig gewesen wäre, die Berechtigung meiner Berufung auf die Diffusions-Erscheinungen gemischter Gase den Einwänden Thomsen's gegenüber näher nachwies. — Dem gegenüber erlaubt sich jetzt Thomsen zu sagen, ich habe ohne weitere Beweisführung die Hinlänglichkeit meiner beiden Argumente behauptet.

In seinem zweiten*) Angriff ignorirt Thomsen die vorhin erst-erwähnte Ausführung vollständig, hält es aber für nöthig, eine neue Theorie der Diffusion gemischter Gase zu erfinden, und da ich seine Bemerkungen nicht verstanden zu haben scheine, sucht derselbe, wie er sich jetzt ausdrückt, auf mathematische Art zu beweisen, dass meine Argumente nicht zu dem von mir gemachten Schluss führen. In meiner**) betreffenden Erwiderung habe ich ausführlich darauf hingewiesen, dass in meinem von Thomsen ignorirten und ihm deshalb abermals vorgeführten Beweisverfahren zugleich der Nachweis der Unrichtigkeit seines mathematisch abgeleiteten Satzes liegt, und gezeigt, dass Thomsen eine seinem Beweisverfahren zu Grunde liegende einschränkende Voraussetzung fahren lässt, aber unerlaubter Weise die Folgerung als allgemein gültig festhält. — Dem gegenüber erlaubt sich jetzt Thomsen zu sagen, ich wolle, ohne irgend einen Fehler in seiner Beweisführung nachweisen zu können, sein Urtheil nicht anerkennen. Wenn Thomsen ferner behauptet, dass das, was ich einen besonderen Fall nenne, das einzige Argument sei, worauf ich meine Beweisführung in der ersten Abhandlung stütze, so findet sich in letzterer auch nicht die Spur einer Andeutung, dass ich nur solche Gase gemeint habe, für welche das Verhältniss der lebendigen Kraft der Molecularbewegung zur gesammten lebendigen Kraft das nämliche ist, sondern ich habe gesagt, dass beim Mischen verschiedener, nicht auf einander einwirkender Gase von gleicher Temperatur diese Temperatur ungeändert bleibe, unabhängig von dem Mengenverhältniss der gemischten Gase und ihren Volumen, daher bei derselben Temperatur die lebendige Kraft der Molekularbewegung auch bei verschiedenen Gasen gleich gross sein müsse; und nach Thomsen's erstem Einwurf habe ich aus Ergebnissen der mechanischen Wärmetheorie näher ausgeführt, warum dem so sein müsse.

Da die solcherweise näher erläuterte Beweisführung der ersten Abhandlung ohne Weiteres zu dem Avogadro'schen Gesetz führte, ich also die Diffusionserscheinungen als weitere Stütze entbehren konnte,

*) Diese Berichte III. 949.
**) Diese Berichte IV. 22.

so beschränkte ich mich auf die Bemerkung: „Die von Thomsen ersonnene Diffusionstheorie zeigt zwar von grosser Erfindungsgabe, bietet aber in vielfacher Hinsicht so offenbare Schwächen, dass ich, um nicht unnöthigerweise allzu ausführlich zu werden, von deren besonderer Hervorhebung abstehen darf." Wie gerechtfertigt das hierin liegende Urtheil ist, dafür spricht die gelegentliche Widerlegung der Thomsen'schen Theorie durch Lothar Meyer,*) sowie neuerdings durch Mees;**) abgesehen davon, dass Thomsen selbst jetzt „kein besonderes Gewicht" auf dieselbe legt und eine Folgerung aus derselben als „eigentlich nur ein Wortspiel" bezeichnet.

Zurückweisen muss ich ferner die Behauptung Thomsen's, ich habe seine mathematische Beweisführung über die Unhaltbarkeit meiner Argumente als ein zwar überflüssiges, aber doch harmloses Vergnügen bezeichnet. Ich habe mich dieser Ausdrucksweise nur in hypothetischer Form bedient und nur hinsichtlich der in mathematisches Gewand gekleideten Beweisführung eines schon vorher von mir benutzten und somit anerkannten Satzes.

Wie sehr nachträgliche Interpretationen Thomsen's von der Auffassung unbetheiligter Anderer verschieden sein können, dafür liefert dessen jetzige Behauptung, er habe meine Voraussetzung, dass alle Theilchen eines gemischten Gases gleiche (mittlere) lebendige Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung besitzen oder gleich nach der Mischung annehmen müssten, nicht als berechtigt anerkannt, einen schlagenden Beweis. Lothar Meyer erklärte, sich nur deshalb an der Besprechung des Gegenstandes zu betheiligen, weil Thomsen dieser Annahme „ausdrücklich das Gewicht eines *a priori* einleuchtenden Axiomes zugestanden hätte" und sagt später, Thomsen pflichte mir in der Ansicht bei, dass verschiedene Gase die etwa vorhandenen Ungleichheiten in der lebendigen Kraft ihrer Theilchen bei der Mischung nothwendig ausgleichen müssten. Mees sagt in Uebereinstimmung mit Lothar Meyer's Auffassung: „ich bin daher sehr geneigt, die Ansicht Naumann's für die wahre zu halten, dass das Avogadro'sche Gesetz eine nothwendige Folge der Bernoulli'schen Theorie der Gase ist; wenigstens wenn man als bewiesen annimmt, wie übrigens von Thomsen auch angenommen wird, dass in einem Gemische die Molecüle aller Gase eine gleich grosse lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung besitzen."

Was die letztere mehrfach berührte Voraussetzung selbst anlangt, so habe ich die Absicht, später einmal die für dieselbe sprechenden Gründe zusammenzustellen und zu erörtern, wenigstens für die Eingangs wiederholte und für das Avogadro'sche Gesetz genügende Fas-

*) Diese Berichte IV. 28.
**) Diese Berichte IV. 197.

sung; gestehe aber, dass ich es mit Freuden begrüssen würde, wenn unterdess ein zwingender Beweis des in vielfacher Hinsicht hochwichtigen Satzes von der gleichen mittleren lebendigen Kraft der Molecularbewegung verschiedener Gase bei gleicher Temperatur von anderer Seite erbracht werden würde. Bezüglich des von Mees erwähnten Maxwell'schen Beweises steht mir die einschlägige Literatur augenblicklich nicht zu Gebote, doch glaube ich mich zu erinnern, dass Maxwell seine Entwickelungen auf nähere Voraussetzungen bezüglich der gegenseitigen Einwirkung der Massetheilchen gründet, zu deren Anerkennung man ebenfalls nicht genöthigt werden kann.

Giessen, 18. März 1871.

---

88. A. Baeyer: Ueber die Mellithsäure.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Bei einer eingehenderen Untersuchung der Isopyromellithsäure hat sich herausgestellt, daſs diese Säure ein Gemenge von zwei isomeren vierbasischen Säuren ist, denen unter Umständen noch eine dritte Substanz beigemengt ist. Zur Trennung dieser Säuren eignet sich folgender Weg am besten. Die durch Erhitzen der Hydromellithsäure mit Schwefelsäure erhaltene Masse wird mit Wasser verdünnt, mit Aether extrahirt und das röthliche Extract mehrmals mit kaltem Wasser aufgenommen. Die von der ungelöst bleibenden Trimesinsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die erhaltene farblose Flüssigkeit concentrirt. Nach einigem Stehen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von voluminösen weiſsen Nadeln von Prehnomalsäure. Die Mutterlauge wird mit Chlorbarium gefällt und diese Operation nach Entfernung des Baryts und der Salzsäure mehrere Male wiederholt, bis die Flüssigkeit durch Chlorbaryum nicht mehr gefällt wird. Die vereinigten Niederschläge enthalten die Prehnitsäure, die Mutterlauge, die Mellophansäure aber noch durch Hydrosäuren verunreinigt. Zur Entfernung der letzteren versetzt man die Lösung mit Salzsäure, filtrirt das Auskrystallisirte ab und lässt die Flüssigkeit einige Zeit stehen. Dabei krystallisirt die Mellophansäure aus, deren Reinheit daran erkannt werden kann, dass sie sich beim Schmelzen nicht bräunt und eisblumenartig erstarrt. Sollte dies nicht der Fall sein, so muss sie geschmolzen und mit trockenem Aether extrahirt werden; der Rückstand ist reine Mellophansäure.

Die Prehnitsäure, eine Tetracarbonsäure des Benzols, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in sehr grossen, aber undeutlich ausgebildeten und zu Gruppen vereinigten Prismen, welche Aehnlichkeit mit dem Minerale Prehnit besitzen.

Die Krystalle besitzen die Zusammensetzung $C_6H_2(CO_2H)_4 + 2H_2O$. Beim Erhitzen verlieren dieselben zuerst das Krystallwasser, schmelzen dann bei 237 — 250° unter Anhydridbildung. Die geschmolzene Masse erstarrt schnell bei 220° zu salmiakähnlichen Krystallen und schmilzt dann von Neuem bei 239°. Mit Chlorbaryum giebt die wässerige Lösung einen Niederschlag von kleinen octaedrischen Krystallen, welche die Zusammensetzung $(C_{10}O_8H_5)_2Ba + 3H_2O$ oder $+ 4H_2O$ haben. Der Methyläther der Prehnitsäure krystallisirt in kleinen, dicken, concentrisch gruppirten Prismen, die unzersetzt sublimiren, bei 104 — 108° schmelzen und bei 81 — 70° erstarren. Natriumamalgam verwandelt die Säure in die syrupartige Hydroprehnitsäure, welche beim Erhitzen Isophtalsäure neben zurückgebildeter Prehnitsäure liefert. Aus diesen Eigenschaften ergiebt sich, dass die Prehnitsäure bei einiger Aehnlichkeit mit der isomeren Pyromellithsäure doch leicht von dieser durch die Löslichkeit in Wasser, die Krystallform, den Schmelzpunkt und durch die Form des Niederschlages mit Chlorbaryum unterschieden werden kann.

Die Mellophansäure ist die dritte Tetracarbonsäure des Benzols. Sie ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen, undeutlich ausgebildeten und zu Krusten vereinigten Krystallen, welche kein Krystallwasser enthalten. Aus einer salzsäurehaltigen Flüssigkeit scheidet sie sich in zusammengehäuften feinen Prismen aus. Die Säure fängt bei 215° an zusammenzusintern, ist bei 238° unter Anhydridbildung vollständig geschmolzen, erstarrt dann beim Abkühlen schnell in Form von Eisblumen, die nach kurzer Zeit durch Sprünge wieder unkenntlich werden, und schmilzt in diesem Zustande bei 164°. Chlorbaryum fällt die Lösung nicht. Aus Mangel an Material war es bisher nicht möglich, die reine Mellophansäure mit Natriumamalgam und dann mit Schwefelsäure zu behandeln. Es ist indessen kaum daran zu zweifeln, dass sie unter diesen Umständen Hemimellith- und Phtalsäure liefern würde, da das als Isopyromellithsäure bezeichnete Gemenge von Prehnit- und Mellophansäure Isophtal-, Phtal- und Hemimellithsäure gegeben, während die Prehnitsäure allein nur Isophtalsäure geliefert hat.

Die Prehnomalsäure*) $C_{10}O_9H_8$ wird in wechselnden Mengen erhalten, weil sie durch Schwefelsäure beim Erhitzen in Prehnitsäure verwandelt wird. Daher ist sie auch bei den früheren Versuchen, wo stärker und anhaltender erhitzt wurde, nicht beobachtet worden. Diese Säure zeigt ein sehr verschiedenes Verhalten in Bezug auf ihre Löslichkeit in Wasser. Dampft man ihre Lösung in der Wärme ein, so erhält man eine unkrystallisirte Masse, die sich in Wasser leicht

*) Diese Berichte III, S. 61 als Mesohydromellithsäure mit der falschen Formel $C_{13}H_{12}O_{12}$ beschrieben.

löst; nach einiger Zeit erstarrt diese Lösung aber zu einem dicken Brei von voluminösen Nadeln, die sich nur sehr schwer wieder lösen. Ebenso verhindert eine kleine Menge von dem braunen Körper, der sich beim Erhitzen der Hydromellithsäure mit Schwefelsäure bildet, die Ausscheidung derselben, und sie gelingt erst, wenn man den Farbstoff durch Behandlung mit Blei und Schwefelwasserstoff entfernt hat. Dies beruht offenbar auf einer Anhydridbildung; die Prehnomalsäure besitzt nämlich, wie aus dem Folgenden hervorgeht, die Zusammensetzung Prehnitsäure und Wasser:

$$C_{10}O_8H_6 + H_2O = C_{10}O_9H_8$$

indem sich wahrscheinlich das Wasser als H und OH an das Benzol anlagert. Dieses OH scheint sehr zur Anhydridbildung geneigt, da die bei 100° getrocknete Säure die Zusammensetzung

$$2C_{10}O_9H_8 - H_2O = C_{20}O_{17}H_{14}$$

besitzt, während die krystallisirte $C_{20}O_{17}H_{14} + 4H_2O$ also wahrscheinlich auch schon das Anhydrid ist. Die Säure ist vierbasisch, das Silbersalz hat die Formel $C_{10}O_9H_4Ag_4$. Das eigenthümliche Verhalten dieser Substanz erschwerte anfangs das Verständniss ihrer Natur; während es nämlich leicht zu begreifen ist, dass heisse concentrirte Schwefelsäure Wasser abspaltet und die Prehnomal- in die Prehnitsäure verwandelt, so ist es auffallend, dass wässeriges Brom dieselbe Wirkung auf die Säure ausübt. Noch sonderbarer ist es aber, dass dasselbe auch bei der Aetherbildung stattfindet. Behandelt man das Silbersalz mit Jodmethyl bei 100°, so erhält man einen Aether, der alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Prehnitsäuremethyläthers besitzt, und nach dem Kochen mit Kali reine Prehnitsäure liefert. Die Prehnomalsäure steht übrigens nicht ohne Analogie da, die Hydroxybibenzoesäure Otto's ist eine ganz ähnliche Substanz:

$$\underset{\text{Oxybydrobenzoesäure.}}{2[C_6H_3(OH).CO_2H]} - H_2O = \underset{\text{Hydroxybibenzoesäure.}}{HO_2C.C_6H_3.O.C_6H_3.CO_2H}$$

$$\underset{\text{Prehnomalsäure.}}{2C_6H_3(OH)(CO_2H)_4} - H_2O = (HO_2C)_4C_6H_3.O.C_6H_3(CO_2H)_4$$

Die bei 100° getrocknete Prehnomalsäure schmilzt bei 210° zu einer farblosen Flüssigkeit unter Entwickelung von Wasserdämpfen, bei höherer Temperatur destillirt sie wie es scheint ohne Zersetzung als farbloses Oel, das firnissartig erstarrt und bei 180° von neuem schmilzt. Die Lösung wird durch Chlorbaryum gefällt.

Mit Ausnahme der fünfbasischen Säure sind jetzt also alle Carbonsäuren des Benzols, welche nach Kekulé's Theorie möglich sind, dargestellt:

$C_6(CO_2H)_6$	Mellithsäure		
$C_6(CO_2H)_4H_2$	Pyromellithsäure	Prehnitsäure	Mellophansäure
$C_6(CO_2H)_3H_3$	Trimellithsäure	Trimesinsäure	Hemimellithsäure
$C_6(CO_2H)_2H_4$	Terephtalsäure	Isophtalsäure	Phtalsäure
$C_6(CO_2H)H_5$	Benzoesäure.		

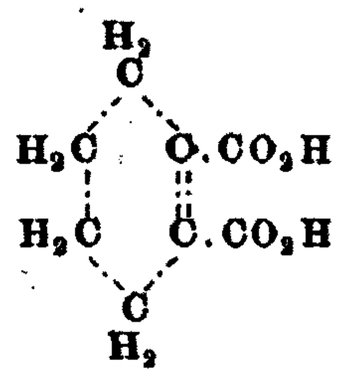
Bei der Destillation der Hydropyromellithsäure erhält man, wie ich schon früher*) mitgetheilt habe, eine Säure von der Zusammensetzung der Tetrahydrophtalsäure. Es destillirt dabei ein Oel über, welches in weissen blätterigen Massen erstarrt und die Zusammensetzung $C_8H_8O_3$ besitzt, also das Anhydrid der Säure ist. Dies Anhydrid schmilzt bei 68° und destillirt in kleineren Mengen unverändert über, in Wasser ist es unlöslich, in Aether leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten desselben in harten glänzenden Blättern. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich bei gelindem Erwärmen, Wasser fällt daraus das unveränderte Anhydrid in grossen Blättern. Bei stärkerem Erhitzen tritt Gasentwickelung ein, und die Substanz wird allmählig ganz zerstört, ohne dass sich Phtalsäure oder Benzoesäure bildete. Beim Kochen mit Wasser geht das Anhydrid in die leicht lösliche Säure über, die in Blättern krystallisirt, bei 96° schmilzt und dabei wieder in das Anhydrid verwandelt wird. Die Säure ist zweibasisch. Nach diesem Verhalten erscheint es zweifelhaft, ob die Tetrahydrophtalsäure noch zur Benzolgruppe gehört, oder ob die geschlossene Kette bei der Destillation gesprengt worden. Das Verhalten gegen Reductionsmittel zeigt indessen, dass sie noch ein Benzolabkömmling ist, da Natriumamalgam und Jodwasserstoff nur zwei Wasserstoffatome hinzufügen. Erhitzt man die Tetrahydrophtalsäure mit destillirter Jodwasserstoffsäure bei 230°, so erhält man eine in Wasser ziemlich schwer lösliche, in undeutlichen, kleinen, harten Krystallen sich abscheidende Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{12}O_4$, die Hexahydrophtalsäure. Diese Substanz schmilzt bei 203 bis 205° und erstarrt in Nadeln, sie ist zweibasisch. Des Bleisalz krystallisirt und besitzt die Zusammensetzung $C_8H_{10}PbO_4 + H_2O$. Wenn die Benzolkette in der Tetrahydrophtalsäure gesprengt wäre, so würde aller Wahrscheinlichkeit nach die Reduction bis zu $C_8H_{14}O_4$ zur Korksäure fortgeschritten sein, so aber ergiebt sich, dass die Hexahydrophtalsäure die Dicarbonsäure des vollständig reducirten Benzols C_6H_{12} ist, desselben Kohlenwasserstoffs, der auch der Hexahydromellithsäure zu Grunde liegt. Man hat danach folgende Reihe:

	Korksäure	$C_8H_{14}O_4$
Benzolabkömmlinge.	Hexahydrophtalsäure	$C_8H_{12}O_4$
	Tetrahydrophtalsäure	$C_8H_{10}O_4$
	Hydrophtalsäure	$C_8H_8O_4$
	Phtalsäure	$C_8H_6O_4$.

In Bezug auf die Constitution der Tetrahydrophtalsäure bleibt noch die Stellung der Carboxyle und die Vertheilung der vier H-Atome zu untersuchen. Die grosse Neigung zur Anhydridbildung lässt kaum eine andere Annahme zu, als dass die Carboxyle, wie in der

*) Diese Berichte III. S. 61.

Phtalsäure, an benachbarte C-Atome gebunden sind, und die Wasserstoffatome gehören wahrscheinlich den vier anderen C-Atomen zu-weil die Hydrophtalsäure, wie man ohne Bedenken mit Graebe und Born annehmen kann, die Wasserstoffatome an den mit Carboxylen behafteten C-Atomen trägt und diese Säure in der Hitze sich zersetzt, während die Tetrahydrophtalsäure ohne Zersetzung überdestillirt. Man kommt so zu folgender Formel für die Tetrahydrophtalsäure:



Das Verhalten der Tetrahydrophtalsäure gegen Brom steht mit dieser Auffassung in vollständiger Uebereinstimmung. Bringt man Brom zu einer wässerigen Lösung der Tetrahydrophtalsäure, so verschwindet seine Farbe, und man erhält nach Zusatz von zwei Atomen eine Flüssigkeit, die nach dem Verdunsten über Schwefelsäure weisse harte Krusten von der Zusammensetzung $C_8H_{10}Br(OH)O_4$ liefert. Diese Substanz steht zur Tetrahydrophtalsäure in derselben Beziehung, wie die Bromäpfelsäure zur Maleinsäure:

$$\underset{\text{Maleinsäure.}}{C_4H_4O_4} + BrOH = \underset{\text{Bromäpfelsäure.}}{C_4H_4Br(OH)O_4}$$

$$\underset{\text{Tetrahydrophtalsäure.}}{C_8H_{10}O_4} + BrOH = \underset{\text{Brommalophtalsäure.}}{C_8H_{10}Br(OH)O_4}$$

Die Brommalophtalsäure ist in Wasser leicht löslich und sehr leicht zersetzbar. Mit Barytwasser erwärmt giebt sie Brombaryum und das Barytsalz einer neuen Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{12}O_6$:

$$C_8H_{12}Br(OH)O_4 + H_2O = C_8H_{10}(OH)_2O_4 + BrH.$$

Die Entstehung dieser Säure, der Tartrophtalsäure, entspricht der Bildung der Weinsäure aus der Bromäpfelsäure. Die Tartrophtalsäure ist zweibasisch, sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirt daraus in sehr grossen, schön ausgebildeten Prismen. Sie destillirt bei höherer Temperatur unter Zurücklassung eines geringen Rückstandes. Das syrupartige Destillat besitzt einen eigenthümlichen Geruch nach wasserstoffärmeren Aldehyden und enthält unter anderem auch unveränderte Tartrophtalsäure. Die Säure ist zweibasisch, das Barytsalz scheidet sich in der Kälte in dünnen Blättchen, in der Wärme in körnigen Prismen ab, das Bleisalz krystallisirt in concentrisch vereinigten feinen Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich

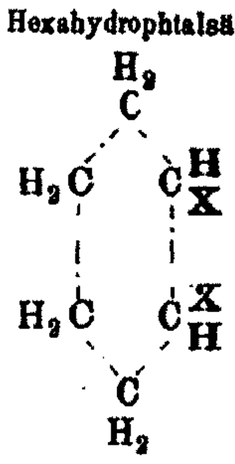
sind; es besitzt getrocknet die Zusammensetzung $C_8H_{10}PbO_6$. Man hat also folgende parallele Reihen:

Hexahydrophtalsäure	C_8H_{12}	O_4	C_4H_6	O_4	Bernsteinsäure
Tartrophtalsäure	C_8H_{12}	O_6	C_4H_6	O_6	Weinsäure
Brommalophtalsäure	$C_8H_{11}Br$	O_5	C_4H_5Br	O_5	Bromäpfelsäure
Tetrahydrophtalsäure	C_8H_{10}	O_4	C_4H_4	O_4	Maleinsäure.

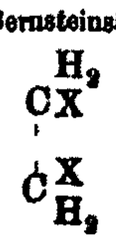
Und wenn die obigen Annahmen über die Constitution der Tetrahydrophtalsäure richtig sind, so hat man in Bezug auf die Zone, welche die Carboxyle und die daran sitzenden Kohlenstoffatome umfasst, die vollständigste Analogie, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:

$$X = CO_2H$$

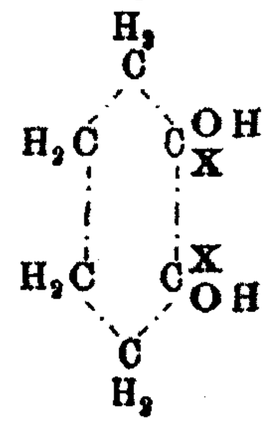
Hexahydrophtalsäure



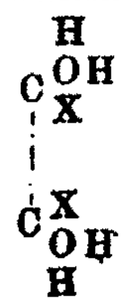
Bernsteinsäure



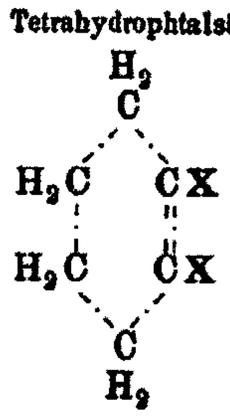
Tartrophtalsäure



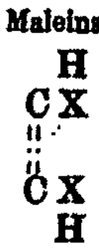
Weinsäure



Tetrahydrophtalsäure



Maleinsäure



Es ist dies jedenfalls eine bemerkenswerthe Art der Homologie, welche die Pflanzensäuren mit der aromatischen Gruppe verknüpft.

Correspondenzen.

89. W. Gibbs, aus Cambridge (Amerika) am 10. Februar 1871.

Hrn. J. H. Talbutt ist es gelungen, eine Methode aufzufinden, wodurch man Zinnoxyd von Wolframsäure mit grosser Genauigkeit und Leichtigkeit trennen kann. Man schmilzt das Gemenge der beiden Oxyde mit Cyankalium in einem Porzellantiegel bis das Zinnoxyd reducirt ist, filtrirt das Zinn von dem gebildeten wolframsauren Kali ab, wascht endlich mit heissem Wasser, oxydirt es mit Salpetersäure, wiegt es als Zinnoxyd und bestimmt die Wolframsäure am einfachsten direct nach Zerstörung des vorhandenen Cyankaliums. Hr. Talbutt hat auch gefunden, dass Zink und Mangan sehr gut in kochenden Lösungen bei Gegenwart von Salmiak durch Schwefelammonium gefällt werden können. Man erhält pulverige, sehr leicht auszuwaschende Niederschläge, was bei Schwefelzink besonders angenehm ist. Man röstet das Schwefelzink, treibt die Schwefelsäure durch eine angemessene Hitze aus, und wiegt das Zinkoxyd. Das Schwefelmangan löst man mit Chlorwasserstoffsäure und bestimmt das Mangan nach meiner Methode als Pyrophosphat.

Hr. T. M. Chatard hat gefunden, dass fast alle gallertartigen Niederschläge ausserordentlich leicht und vollkommen ausgewaschen werden können, wenn man nach der Fällung die klar überstehende Flüssigkeit auf's Filtrum giesst und dann den Niederschlag auf dem Wasserbade bis zur vollkommenen Trockne eindampft und erhitzt, bis er ein staubartiges Pulver geworden. Das Filtriren und Auswaschen ist dann sehr leicht, und die gewonnenen Resultate stimmen bei Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd fast vollständig mit der Theorie. Ich habe vor einiger Zeit angegeben, dass man bei Abwesenheit von Alkalien Zinn, Cadmium, Cobalt, Nickel, Mangan, Barium, Strontium und Magnesium vollkommen durch Oxalsäure und Alkohol fällen kann. Hr. W. G. Levison hat diese Beobachtung bestätigt und gefunden, dass sich noch die Oxyde durch Titriren mit übermangansaurem Kali sehr genau bestimmen lassen. Hr. S. P. Schaefeler hat gefunden, dass Schwefelantimon in einer kochenden Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, nach einiger Zeit dicht wird und seine voluminöse Beschaffenheit verliert. Man erleichtert auf diese Weise ganz ausserordentlich das Filtriren und Bestimmen des Metalls. Hr. C. E. Monroe hat Filtra aus gebranntem porösen Thone construiren lassen. Sie haben eine konische Form, sind sehr porös und dabei dicht genug, um alle Niederschläge zurück zu halten. Man wäscht sie zuerst vollständig mit Salzsäure und Wasser aus, trocknet sie bei irgend welcher Temperatur, steckt sie in einen gewöhnlichen Glastrichter mit Hülfe eines den oberen Rand des Trichters umfassenden

Gummischlauche und führt jetzt das Filtriren mit der Wasserpumpe aus. Der ausgewaschene Niederschlag mit dem Thonfiltrum wird dann getrocknet und gewogen. Man vermeidet auf diese Weise den lästigen Gebrauch eines getrockneten und gewogenen Papierfiltrums und erhält fast absolut genaue Resultate.

Hrn. Monroe ist es auch gelungen, der Rose'schen Methode der Phosphorsäurebestimmung eine wesentliche Verbesserung beizufügen. Man löst das phosphorsaure Salz in möglichst wenig Salpetersäure, fällt heiss mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, versetzt die Lösung jetzt mit etwas salpetersaurem Quecksilberoxyd und fügt reines Natronhydrat hinzu, bis eben ein bleibender rother Niederschlag erscheint. In dem Filtrat kann man jetzt mit Molybdänauflösung keine Spur von Phosphorsäure finden. Man trocknet den Niederschlag, welcher aus phosphorsaurem Quecksilberoxydul mit wenig freiem Quecksilberoxyd besteht, trennt das Filtrum sorgfältig, mischt das Pulver innig mit einer gewogenen Menge Kupferoxyds in einem Porzellantiegel, legt das Filtrum auf das Oxyd und glüht das Ganze. Danach befeuchtet man das Oxyd mit ein paar Tropfen reiner Salpetersäure und glüht wieder ganz gelinde, bis man ein constantes Gewicht erhält. Was Tiegel und Kupferoxyd an Gewicht gewonnen haben ist Phosphorsäure. Auf diese Weise trennt man Phosphorsäure von allen Basen mit Ausnahme von Eisenoxyd und Uranoxyd. Die Trennung von der Thonerde ist vollkommen und die Resultate sind äusserst befriedigend.

Hr. T. M. Chatard hat gefunden, dass Molybdänsäure am besten als molybdänsaures Bleioxyd gewogen wird. Man löst das molybdänsaure Salz in Wasser, fällt es kochend mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd und wäscht zuerst mit reinem Wasser und nachher mit einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Ammoniak. Darauf wird der weisse krystallinische Niederschlag geglüht und gewogen. Die erhaltenen Resultate lassen nichts zu wünschen übrig.

Die oben angeführten Untersuchungen sind alle in meinem Laboratorium ausgeführt worden.

Meine fortgesetzten Untersuchungen über die Platinmetalle haben mich zu folgenden Resultaten geführt. Das Iridium bildet eine Reihe von hexatomischen Verbindungen, welche mit den sogenannten salpetrigsauren Kobaltsalzen grosse Aehnlichkeit zeigen. Folgende empirische Formeln sind festgestellt:

(1) $Ir_{22}(N\Theta_2)_{12}K_6 + 2\Theta H_2$
(2) $Ir_{22}(N\Theta_2)_{12}Na_6 + 2\Theta H_2$
(3) $Ir_{22}(N\Theta_2)_8 Cl_2 Na_4 + 2\Theta H_2$
(4) $Ir_{22}(N\Theta_2)_{12}Co_2(NH_3)_{12}$
(5) $Ir_{22}(N\Theta_2)_{12}Co_2(NH_3)_{10}$
(6) $Ir_{22}(N\Theta_2)_{12}Hg_3$

(7) $I_{22}(N\Theta_2)_{12}H_6$
(8) $I_{22}Cl_{12}K_6 + 3[I_{22}(N\Theta_2)_{12}K_6]$.

Salze (1) und (2) sind gut krystallisirt, blass grünlichgelb und ziemlich leicht auflöslich in Wasser. Salz (3) ist ein sehr weiches, der gebrannten Magnesia ähnliches, weisses, wenig auflösliches Pulver. Salze (4) und (5) sind unauflösliche krystallinische Verbindungen: das erste ist besonders schön. Salz (6) ist ein blass-gelbliches, unauflösliches Pulver, welches beim Erhitzen tief gelb wird, aber beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder erhält. Die normale Säure der Reihe $I_{22}(N\Theta_2)_{12}H_6$ bildet blassgelbe leicht auflösliche Nadeln. Endlich das Salz (8), welches schon von dem schwedischen Chemiker Lang beschrieben wurde, ist ein weisses, unauflösliches Pulver. Die obengenannten Verbindungen zeichnen sich durch eine ausserordentliche Beständigkeit aus. Ich habe Grund zu glauben, dass andere ähnliche Salze existiren, in denen Chlor und das salpetrige Radical $N\Theta_2$ sich in verschiedenen Verhältnissen ersetzen. Ueber diesen Gegenstand werde ich weiter berichten.

---

90. R. Gerstl aus London am 18. März.

In den jüngsten Sitzungen der Chemischen Gesellschaft kamen die folgenden Mittheilungen vor:

„Ueber Holzdestillation," von E. T. Chapman. Es war dies eine Beschreibung der im Grossen betriebenen Operationen, der Retorten und Oefen, der verschiedenen zur Destillation verbrauchten Holzarten und der wichtigsten hierbei gewonnenen Produkte.

„Absorption von Gasen durch Holzkohle unter Druck", von John Hunter. Der Verfasser nimmt einen an beiden Enden mit Kupferplatten verschliessbaren Glascylinder, stellt in denselben eine Schale mit Quecksilber, in welcher zwei graduirte Proberöhren umgestürzt sind; in der einen Röhre ist trockene atmosphärische Luft, in der andern das zu untersuchende Gas und ein Stückchen Holzkohle. Die Röhre mit Luft dient als Manometer. Der Stand der Gase in den zwei Röhren wird nun abgelesen, einige Zeit verstreichen gelassen, bis die Kohle sich mit Gas gesättigt hat, und das Volum dieses Gases wieder abgelesen. Der Cylinder wird sodann mit Wasser gefüllt und mit der oberen Platte verschlossen. Durch diese obere Platte geht eine Schraubenspindel durch, und durch Einschrauben derselben wird der Druck in dem Cylinder erzeugt. Die Versuche wurden mit Cyan, Ammoniak und Kohlensäure vorgenommen. Das Ergebniss einer Reihe von Beobachtungen war, erstens, dass die Menge des absorbirten Gases mit dem Drucke zunimmt, und zweitens, dass

dieselbe Veränderung des Druckes ungefähr dieselbe Zunahme in der Quantität des absorbirten Gases hervorbringt.

„Destillation und Siedepunkt des Glycerins," von T. Bolas. Glycerin zersetzt sich beim Kochen unter gewöhnlichem atmosphärischen Drucke. Der Zersetzung kann natürlich durch Verminderung des Druckes vorgebeugt werden. Es fand sich in dieser Weise, dass Glycerin unter 12 Mm. Druck bei 179.5° C. kocht, und unter 50 Mm. Druck bei etwa 210° C.

„Einwirkung von Wärme auf salpetrigsaures Silberoxyd," von Dr. E. Divers. Die Produkte dieser Einwirkung bestehen hauptsächlich aus salpetersaurem Silberoxyd, metallischem Silber und Oxyden von Stickstoff. Allein die Mengenverhältnisse dieser Substanzen zu einander variiren in verschiedenen Experimenten, was natürlich auch eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung der gasförmigen Körper bedingt. Erhitzt man Silbernitrit in einem offenen Gefässe bis zu einer von 85° bis 140° variirenden Temperatur, so kann das Ergebniss der Operation durch die Gleichung $3NO_2Ag = N_2O_3 + Ag + NO_3Ag$ ausgedrückt werden. Wendet man ein verschlossenes Gefäss, statt eines offenen, unter sonst ähnlichen Umständen an, damit die gasförmigen und die festen Bestandtheile der Zersetzung längere Zeit mit einander in Berührung verbleiben mögen, so wird eine Veränderung bewerkstelligt, die sich annäherungsweise durch die Gleichung $2NO_2Ag = NO + Ag + NO_3Ag$ ausdrücken lässt. In einer dritten Reihe von Experimenten, wo das Nitrit in nur halbverschlossenen Tiegeln erhitzt wurde, zerfiel dasselbe in regulinisches Silber und Stickstoffdioxyd: $NO_2Ag = Ag + NO_2$. Aus diesen Resultaten zieht Dr. Divers den Schluss, dass salpetrigsaures Silberoxyd, gleich andern Silbersalzen, unter dem Einflusse der Wärme in metallisches Silber und das Säureradikal, oder dessen Componenten, zerfällt, und dass Silbernitrat, Stickstoffoxyd und salpetrige Säure (N_2O_3) nur durch sekundäre Reaktionen gebildet würden. Aus dem Umstande, dass das Nitrit, nachdem es theilweise oxydirt worden, bei etwa 140° zu schmelzen anfängt, leitet der Verfasser die Existenz eines Nitrit-Nitrates ab.

„Gegenseitiges Verhältniss von chemischer Thätigkeit und Zeit," von Dr. Gladstone. Es waren dies bloss einige kurze Bemerkungen über die Nothwendigkeit, nicht bloss den Anfang und das Ende von chemischen Reaktionen zu beobachten, sondern den ganzen Verlauf derselben sorgsam zu studiren. Zahlreiche Experimente haben Dr. Gladstone gezeigt, dass die Zeit, in welcher eine Reaktion vollendet wird, in verschiedenen Fällen eine sehr verschiedene ist. Sie haben ferner gezeigt, dass sehr oft inmitten einer Reaktion andere Produkte auftreten als bei Beendigung derselben. Wie fruchtbar die Beobachtung, die man auf die Zwischenprodukte einer Reaktion richtet,

sein kann, mag ersehen werden aus den schönen Resultaten, die Prof. Williamson in seinen Untersuchungen über den Aether gewonnen hat.

„Bestimmung von zuckerhaltiger Glucose," von C. H. Gill. Der Verfasser fand, dass das zur Klärung gefärbter Zuckerflüssigkeiten angewendete basische essigsaure Bleioxyd einen merklichen Einfluss auf das Drehungsvermögen der Lösung ausübt, und zwar ist es die Levulose, die so beeinflusst wird, die Dextrose erleidet keine optische Veränderung. Die Aenderung des Drehvermögens der Levulose ist übrigens keine permanente; Ansäuern der Flüssigkeit oder Wegschaffen des Bleies stellen das ursprüngliche Rotationsvermögen wieder her. Hr. Gill benutzt nun diese letzteren Reaktionen, um richtige Zahlen mit dem Saccharimeter zu erhalten. Das von ihm benutzte Reagens ist schweflige Säure, welche die Vortheile besitzt, dass sie gleichzeitig mit dem Fortschaffen des Bleies die Lösung entfärbt, und dass dieselbe unfähig ist, den Zucker in der Kälte zu invertiren.

Hr. Perkin machte eine vorläufige Mittheilung, dass es ihm gelungen sei, durch Digeriren von Brom mit Essigsäureanhydrid, subsequenter Mengung mit Wasser und Destillation Bromessigsäure zu erhalten.

Aus der Royal Society sind die folgenden zwei Abhandlungen zu bemerken:

„Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Codeïn," von Dr. Wright. Der Verfasser hat in Gemeinschaft mit Dr. Matthiessen gezeigt*), dass wenn Codeïn mit grossem Ueberschusse von Salzsäure erhitzt wird, die folgenden Reaktionen successive stattfinden:

$$\underbrace{C_{18}H_{21}NO_3}_{\text{Codein}} + HCl = H_2O + \underbrace{C_{18}H_{20}ClNO_2}_{\text{Chlorocodid.}}$$

$$\underbrace{C_{18}H_{20}ClNO_2}_{\text{Chlorocodid}} = CH_3Cl + \underbrace{C_{17}H_{17}NO_2}_{\text{Apomorphin.}}$$

Es erschien ihm nun von Interesse, die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure unter ähnlichen Umständen zu beobachten. Die in Verwendung genommene wässerige Lösung von Bromwasserstoff ward erhalten durch Behandeln von Brom in Wasser mit Schwefelwasserstoff und darauffolgender Rectifikation über pulverisirtem Bromkalium; sie war frei von Schwefelsäure und anderen Schwefelverbindungen, hatte ein spezifisches Gewicht von etwa 1.5, und enthielt 48 Procent Hydrobromsäure. Erhitzt man Codeïn mit dem drei- bis sechsfachen seines Gewichtes dieser Säure im Wasserbade oder über der Flamme bis zur gelinden Aufwallung, so wird die Mischung allmälig dunkler und erlangt die Eigenschaft — welche sie

*) Diese Berichte, II. 336 und 748.

vorher nicht hatte — mit kohlensaurem Natron einen dichten weissen Niederschlag zu liefern. In den ersten Stadien dieser Veränderung werden keine wahrnehmbaren Mengen Brommethyls entwickelt, späterhin aber tritt eine kleine Menge dieses Körpers auf. Der Niederschlag, der durch kohlensaures Natron hervorgebracht wird, bevor diese weitere Veränderung eintritt, scheint eine variable Mischung von mindestens drei Substanzen zu sein, von denen zwei in Aether leicht löslich sind, die dritte kaum. Alle drei sind Basen; die in Aether unlösliche und eine der in demselben löslichen enthalten Brom. Die eine, scheinbar zuerst gebildete, entsteht dem Chlorocodid analog, nämlich:

$$\underbrace{C_{18}H_{21}NO_3}_{\text{Codein}} + HBr = H_2O + \underbrace{C_{18}H_{20}BrNO_2}_{\text{Bromocodid.}}$$

und wird darum vom Verfasser Bromocodid benannt. Die zwei andern Basen scheinen aus dem Bromocodid herzustammen; eine derselben besitzt die Constitution des Codeïns vermindert um ein Molekül Sauerstoff und wird desshalb als Deoxycodeïn bezeichnet; die andere Base ist aus vier Molekülen Codeïn aufgebaut, und eins der 84 Wasserstoffatome ist durch Brom ersetzt, — Dr. Wright nennt sie Bromtetracodeïn. Die gleichzeitige Entstehung der zwei letzteren Körper mag so vorgestellt werden:

$$\underbrace{C_{18}H_{20}BrNO_2}_{\text{Bromocodid}} + 4\underbrace{C_{18}H_{21}NO_3}_{\text{Codeïn}} = \underbrace{C_{18}H_{21}NO_2}_{\text{Deoxycodeïn}} + \underbrace{C_{72}H_{83}BrN_4O_{12}}_{\text{Bromtetracodeïn.}}$$

Die grosse Schwierigkeit, das Bromcodeïn rein abzuscheiden, veranlasste den Verfasser diese Base bloss als bromwasserstoffsaures Salz zu untersuchen. Lässt man eine wässerige Lösung von Bromwasserstoff-Bromcodeïn für mehrere Tage stehen, so entsteht ein feinkrystallinischer Absatz, der, wenn man ihn aus kochendem Wasser wiederkrystallisirt, in minutiösen schneeweissen Krystallen erscheint. Ueber Schwefelsäure getrocknet — wobei sie sich bräunen — und analysirt erwiesen sich diese Krystalle als Bromwasserstoff-Deoxycodeïn. Aus den Lösungen dieses Salzes schlägt kohlensaures Natron ein weisses Pulver nieder, das sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löst, und an der Luft allmälig eine dunkelgrüne Farbe annimmt. Die qualitativen Reaktionen dieses Niederschlages sind identisch mit denen des Apomorphins, — die Farbenerscheinungen der beiden mit Eisenchlorid, mit Salpetersäure und mit dichromsaurem Kali und Schwefelsäure sind nicht unterscheidbar von einander; allein die physiologischen Wirkungen sind verschieden, — $\frac{3}{10}$ Grän des Hydrobromides einem Hunde eingegeben, hatten keinen wahrnehmbaren Einfluss auf denselben, während eine viel geringere Dosis Apomorphin heftiges Erbrechen hervorruft. Das bromwasserstoffsaure Salz der dritten Base gab ebenfalls mit kohlensaurem Natron einen weissen, an der Luft sich dunkelgrün färbenden Niederschlag. Rasch getrocknet bei 100° und analysirt gab es Zahlen, die geringer waren als die von der

Formel $C_{72}H_{88}BrN_4O_{12}$ verlangten, welche aber gut übereinstimmen mit Zahlen einer ähnlichen, jedoch mehr Sauerstoff enthaltenden Formel. Dies deutet auf rasche Absorption von Sauerstoff durch die freie Base; ein entsprechendes Experiment in dieser Richtung — Einführung von mit Aetzkali behandeltem Bromtetracodeïn in eine mit Luft gefüllte Röhre über Quecksilber — bestätigte die Vermuthung. Das Zusammenschweissen von vier Molekülen Codeïn ist nicht ohne Parallele in der Geschichte der Opiumbasen und ihrer Abkömmlinge; so giebt Opiansäure*) einen Körper, der viermal mehr Kohlenstoff enthält als die ursprüngliche Säure. Die qualitativen Reaktionen des Bromtetracodeïns sind identisch mit denen von Bromo- und Chlorocodeïn. Die Base selbst, wenn frisch gefällt, ist ein klein wenig löslich in Wasser, desgleichen in Alkohol, aber nahezu unlöslich in Aether und Benzol. Wird Bromtetracodeïn in verdünnter Salzsäure gelöst, aus dieser Lösung durch Zusatz eines Ueberschusses kräftiger Salzsäure gefällt, und wird dieses Lösen und Fällen mehreremal wiederholt, so erhält man einen weissen flockigen Niederschlag, der nach Waschen und Trocknen über Schwefelsäure in der Analyse sich als Chlortetracodeïn erwies. Es ist in den meisten seiner Eigenschaften dem Bromtetracodeïn gleich.

„Thermoelektrische Wirkung von Metallen und Flüssigkeiten," von G. Gore. Es ist bekannt, dass die Schnelligkeit, mit welcher ein in eine saure, alkalische oder salzige Lösung getauchtes Metall corrodirt wird, mit der Temperatur sich ändert, und zwar zumeist zunimmt mit wachsendem Wärmegrade. Es sind ferner schon vor längerer Zeit einige Experimente veröffentlicht worden,**) welche zeigen, dass unter solchen Umständen Veränderungen der elektrischen Zustände in den Metallen vorkommen, allein eine nähere Prüfung des Verhältnisses zwischen Temperatur und elektrischer Veränderung ist noch nicht unternommen worden. In einer früheren Untersuchung über diesen Gegenstand hat Hr. Gore gefunden, dass erhitztes Platin elektro-negativ war gegen kaltes Platin in einer sauer reagirenden Flüssigkeit, und positiv gegen selbes in einer alkalischen. In beiden Fällen war chemische Thätigkeit ausgeschlossen. In seinen jüngsten Experimenten hat der Verfasser versucht zu erfahren, welcher Natur die elektrischen Vorgänge sind, wenn gleichzeitig chemische Thätigkeit stattfindet. Er hat deshalb statt des Platins Kupferplatten in Anwendung gebracht. Aus etwa 60 verschiedenen Versuchen möge bloss erwähnt werden, dass heisses Kupfer gegen kaltes positiv war in Hydrochlor-, Hydrocyan-, Bor-, Chrom- und Orthophosphorsäure, und in wässerigem Ammoniak; hingegen negativ in Schwefel-, Sal-

*) Diese Berichte, II. 198.
**) Gmelin, Handbuch der Chemie. Bd. I. 342 (IV. Aufl.).

peter-, Chlor-, Hydrobrom-, Hydrofluorkiesel-, Oxal-, Essig-, Wein- und Citronensäure. Diese Erscheinungen werden aber modificirt durch Vermehrung oder Verminderung der Concentration der Flüssigkeiten; so war z. B. die warme Metallplatte negativ in schwachen Lösungen von schwefelsaurem Zink, oder von schwefelsaurem Natron, und ward positiv in concentrirten Lösungen der zwei bezüglichen Salze. Eine von Hrn. Gore ziemlich allgemein beobachtete Erscheinung ist, dass in Salzen die Natur der Säure viel grösseren Einfluss auf die Richtung des Stromes besitzt als die Base. Diese thermoelektrischen Experimente wurden noch fernerhin variirt. So wurden unter Anderem die Platten in zwei von einander getrennt gehaltene Flüssigkeiten, welche ungleiche Concentration besassen, getaucht, um zu sehen, welche Verschiedenheit in der Concentration einer gewissen Verschiedenheit in der Temperatur entspreche u. s. w.

---

91. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2028. J. F. Parker und E. Sutherland, Birmingham. „Schmelzen von Eisen und Stahl." Datirt 19. Juli 1870.

In den Schmelzraum, Hoch- oder Flammenofen, wird Luft, die durch auf 100° C. erhitztes Petroleum oder ähnliches Oel passirt ist, eingeführt. Bevor solche Luft dann in den Schornstein gelangt, wird sie durch eine Kammer geleitet, in welcher Chlorkalk innig gemengt mit einem Achtel seines Volums feingepulverter Kohle sich befindet.

2046. J. E. Duick, Glasgow. „Behandlung von Mineralölen." Datirt 20. Juli 1870.

Um das in solchen Oelen oft anzutreffende bläulich-wolkige Ansehen zu beseitigen, wird denselben Nitrobenzol, oder eine ähnliche aus Kohlenwasserstoffen hergeleitete Nitroverbindung zugesetzt.

2049. G. Phillips, London. „Entfärbung von Syrup." Datirt 20. Juli 1870.

Die zum Entfärben verwendete Kohle wird längere Zeit gekocht in Alkohol, Aethyl- oder Methyl-Alkohol, oder einem Gemisch von beiden, worin vorher Ammoniak, oder kaustisches Natron oder Kali aufgelöst worden. Entsprechende Vorrichtungen werden angebracht, um Verlust an Material zu vermeiden.

2065. H. M. Baker, New-York, Ver. Staaten. „Fabrikation von Säuren." Datirt 21. Juli 1870.

Die alkalischen Chloride werden durch Hydrate, wie etwa Thon-

erdehydrat, welche ihr Wasser nur bei hohen Temperaturgraden abgeben, zersetzt.

In derselben Specification reservirt sich ferner der Patentinhaber das Recht aus Salzsäure- und Schwefligsäuregas in der Gegenwart von Chlorcalcium, Chlor und Schwefel bezüglich darzustellen.

2062. J. Mason und A. Parkes, Birmingham. „Stahlfabrikation." Datirt 21. Juli 1870.

Die verbesserte Methode besteht im Zusammenschmelzen von Schmiedeeisen mit Kohle und einem Chloride, sei es das eines Alkali, oder einer alkalischen Erde, oder eines Metalles. Der Mischung wird noch vor dem Schmelzen etwas Spiegeleisen zugesetzt. Die Patentbesitzer wenden vorzugsweise Kochsalz und Manganchlorid an.

2083. E. D. Mac Crachen, H. J. Newton, H. B. Kirkland und J. R. Husson, New-York, Ver. Staaten. „Darstellung von Gas." Datirt 23. Juli 1870.

Theer und derartige Stoffe werden durch überhitzten Dampf zersetzt. Die Mengung beider wird aber nicht, wie bisher, in der Gaserzeugungsretorte bewerkstelligt, sondern in einer Art von Kammer, die durch eine Röhre mit dem hintern Ende der Retorte verbunden ist. Durch diese Verbindungsröhre tritt der Theer zusammen mit dem Dampfe ein. Der Vortheil der Methode besteht darin, dass der Theer durch den Dampf verflüchtigt wird, in solchem Zustande die Röhre passirt und somit dieselbe nicht verstopft.

2092. J. E. Sherman, Buchefort, Ver. Staaten. „Behandlung von Eisen und Stahl." Datirt 25. Juli 1870.

Das der Reinigung zu unterwerfende Roheisen oder der Stahl wird umgeschmolzen und der geschmolzenen Masse wird Jod oder eine Jod enthaltende Verbindung zugesetzt.

Anmerkung des Berichterstatters. Dieser Process ist zur Zeit Gegenstand besonderer Aufmerksamkeit. In einigen der grossen Eisenwerke Birmingham's, Sheffield's und anderer Orte werden gegenwärtig Experimente mit demselben angestellt. Bis jetzt lauten die fachmännischen Urtheile noch widersprechend. Zweck des Verfahrens ist allen im Metalle enthaltenen Schwefel und Phosphor mit dem Jod zu verbinden, welche Verbindung sich verflüchtigt und das Eisen so schwefel- und phosphorfrei macht.

2130. J. G. Willans, London. „Bereitung von Spiegeleisen." Datirt 29. Juli 1870.

Gusseisen, besonders eines, das reich an Kohlenstoff ist, wird in einen fein vertheilten Zustand gebracht, mit Theer oder Oel vermengt,

oder mit sonst irgend einem flüssigen oder schmierigen Kohlenwasserstoff, der die Eisentheilchen überzieht. Das so präparirte Eisen wird mit pulverförmigem Manganoxyd, dem etwas mehr Kohlenstaub als für die Reduction des Oxydes nöthig ist, zugesetzt worden, vermischt, und die wohl durcheinander geschüttelte Masse wird nun in Schmelztiegel oder in Flammenöfen gebracht. Statt des Manganoxydes können auch andere durch Kohle reducirbare Manganverbindungen, wie etwa das kohlensaure Salz, angewendet werden. Für Gusseisen mag auch Schmiedeeisen substituirt werden, nur ist in diesem Falle mehr Kohle zuzumengen. Der Erfinder erwähnt in der Specification noch einiger Vorrichtungen, um den Luftzutritt zu reguliren, und um die Oefen mit Kohlenstaub (statt mit Kohlenstücken oder Coaks) zu heizen.

2159. A. B. Tripler, New-Orleans, Ver. Staaten. „Holz-Präservation." Datirt 2. August 1870.

Das Holz wird in zwei oder mehr ungefähr gleich dicke Bretter gesägt, die Bretter, mit Löchern versehen um sie mit Holzstiften zu vereinigen, werden in eine heisse oder auch kalte Lösung von Holzkohle in Theer getaucht, und sodann mittelst der Holzstifte dicht zusammengefügt. Das so geformte solide Holzstück wird in eine aus 80 Th. Asphalt, 5 Th. Schwefel, 5 Th. Arsenik, 5 Th. Kohlentheer und 5 Th. Holzkohlenstaub bestehende Mischung getaucht.

2162. J. Brown, Sheffield. „Stahlfabrikation." Datirt 3. August 1870.

Der Titel dieses Patentes sollte rechtlich „Bereitung von Spiegeleisen" sein, denn dies ist's, was die Beschreibung angiebt. Der Erfinder schmilzt Eisen, Manganoxyd und Kohle zusammen, in der Weise, dass im Ofen das Manganoxyd zu unterst, das Eisen oben, und die Kohle zwischen den beiden liegt.

---

92. V. von Richter aus St. Petersburg, den 1/13. März.

Unter den in den beiden letzten Sitzungen der Chemischen Gesellschaft zum Vortrag gekommenen Untersuchungen dürften folgende von allgemeinerem Interesse sein.

Hr. N. Zinin hat eine neue Reaction des Zinkes in gekörntem Zustande, wie auch in Form von Drehspähnen, auf verschiedene Chlor- und Bromderivate der Kohlenstoffverbindungen beobachtet. Wenn man die Aetherderivate mit Alkohol oder Aether übergiesst und Zink hinzufügt, so findet häufig schon in der Kälte, meist aber erst beim Kochen, eine heftige Reaktion unter Wärmeentwickelung statt, wobei das Chlor direkt entzogen wird. Es unterliegen dieser Reaktion vor-

zugsweise die sogenannten Additionsprodukte. So entsteht aus Naphtalintetrachlorid Naphtalin, aus Stilbendibromid Stilben, aus Tolandibromid und Dichlorid Tolan. Besonders interessant ist die Wirkung von Zink auf Tetrachlorbenzil $C^{14}H^{10}Cl^4$, welches dem Tolantetrachlorid entspricht und durch Natriumamalgam in Tolan verwandelt wird. Durch die Einwirkung von Zink bilden sich aus demselben zwei isomere Körper $C^{14}H^{10}Cl^2$. Der eine ist in Alkohol schwer löslich (1 Theil in 10 Theilen 95% Alkohol) und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in rhombischen Tafeln aus; er schmilzt bei 153°, erstarrt bei 141° und destillirt unzersetzt. Das andere Isomere $C^{14}H^{10}Cl^2$ ist in Alkohol sehr leicht löslich, krystallisirt in sechsseitigen Nadeln und schmilzt bei 63° Beide Körper werden durch fernere Einwirkung von Zink in Alkohol und in Essigsäure nicht verändert. Natriumamalgam verwandelt beide in Tolan. In Aether lösen sie sich leicht. Aus 10 Gr. $C^{14}H^{10}Cl^4$ erhält man 2.3 Gr. des ersteren und 7,1—7,6 Gr. des zweiten Körpers. Es gelang bis jetzt noch nicht eine Reaktion zu finden, durch welche diese interessante Isomerie aufgeklärt würde.

Hr. N. Bunge hat die Einwirkung der Dämpfe von Königswasser auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen untersucht, in der Erwartung, durch das in demselben enthaltene Chlorazotyl NOCl Nitrosoverbindungen zu erhalten. Das Resultat war ein negatives, da die Königswasserdämpfe in der Mehrzahl der Fälle wie freies Chlor wirken. Bei den Versuchen wurden die Dämpfe durch Chlorcalcium getrocknet und die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelligt. Man erhielt so aus Naphtalin $C^{10}H^8Cl^4$ und $C^{10}H^7ClCl^4$; aus Phenol $C^6H^3Cl^3O$; aus Xylol gechlorte Produkte. Benzoësäure wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Aus Amylen, welches mit Eis gekühlt war, wurde eine schwere Flüssigkeit erhalten, die ihrer leichten Zersetzbarkeit halber nicht gereinigt werden konnte. Sie enthielt Chlor und Stickstoff und gab bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure Ammoniak. Es scheint dieselbe ein direktes Additionsprodukt von Amylen mit NOCl zu sein.

Die HH. Beilstein und Kuhlberg haben durch Nitriren von Acet-orthotoluidin*) ein Nitro-orthotoluidin erhalten, welches in gelben Nadeln krystallisirt, die bei 133—134° schmelzen. Die Salze desselben zersetzen sich an der Luft. Das daraus erhaltene Nitrotoluol erstarrte nicht bei —20° und gab durch Reduktion Metatoluidin. Die Nitrogruppe im Nitro-orthotoluidin steht daher an der Meta-Stelle.

Hr. Kurbatoff hat das Oliben aus dem Gummi olibanum, welchem Stenhouse die Formel $C^{35}H^{28}O$ gegeben, näher unter-

*) Die Bezeichnungen Ortho- und Meta- sind für die Toluolderivate noch die alten, vor der Untersuchung von V. Meyer gebräuchlichen.

sucht. Dasselbe wurde aus dem Gummi durch Destillation mit Wasser gewonnen (7%). Durch fractionirte Destillation gelang es daraus, einen Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$ abzuscheiden, welcher bei 156—158° siedet und terpentinartigen Geruch besitzt; sein spezifisches Gewicht bei 12° ist =0,863. Das höher siedende Oel (über 175°) enthielt 5.5% Sauerstoff und ist wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt des Kohlenwasserstoffs. Der Kohlenwasserstoff giebt mit HCl einen krystallinischen Körper $C^{10}H^{16}.HCl$, der bei 175° schmilzt.

Hr. A. Borodin theilte eine Untersuchung des Dr. Krylon mit, aus welcher hervorgeht, dass die gewöhnliche Bestimmungsart der Fette durch Extrahiren mit Aether unrichtige Resultate ergiebt. Er erhielt auf solche Weise aus den Herzmuskeln (nach Fettdegeneration) eine Masse, welche zur Hälfte aus einem Lecithin ähnlichen Körper (5,4% P^2O^5 und 1,5% N) bestand, und aus Fetten, die beim Verseifen nicht Glycerin sondern Cholesterin gaben.

Hr. Wreden hat aus dem Bromcamphersäure-anhydrid durch Kochen mit Wasser eine Säure $C^{10}H^{14}O^4$ erhalten (siehe diese Berichte II. 552), welche er als Oxycamphersäureanhydrid $C^{10}H^{13}(OH)O^3$ betrachtet. Der Aether dieser Säure $C^{10}H^{13}(OC^2H^5)O^3$, erhalten durch Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung, bildet prismatische Nadeln, die bei 63° schmelzen. Beim Kochen des Aethers mit Kalilösung wird die Säure $C^{10}H^{14}O^4$ regenerirt. Man erhält diesen Aether ebenfalls beim Erhitzen des gebromten Anhydrids mit Alkohol auf 150°. PCl^5 giebt mit $C^{10}H^{14}O^4$ ein Chloranhydrid, welches mit Wasser die Säure regenerirt.

Durch trockene Destillation des Kalksalzes des Oxycamphersäure anhydrid's entsteht ein Kohlenwasserstoff C^8H^{14}, der bei 118—120° siedet; spezifisches Gewicht bei 0° = 0,814. Dieser Kohlenwasserstoff hat einen terpentinähnlichen Geruch, wirkt nicht auf die Polarisationsebene und absorbirt an der Luft 2 Atome Sauerstoff. Denselben Kohlenwasserstoff erhält man ebenfalls durch Erhitzen des Oxycamphersäureanhydrids mit Wasser auf 150°, sowie auch durch Erhitzen von Camphersäure mit Jodwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 1,7) auf 200° während 8 Stunden. Durch weiteres Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht C^8H^{14} in C^8H^{16} über; letzterer siedet bei 118—120° und hat ein spezifisches Gewicht von 0,784 bei 0° C.

Fräulein Anna Wolkow hat gefunden, dass bei der Einwirkung von Toluolsulfochlorid $C^7H^7.SO^2Cl$ auf Acetamid, Benzamid, Zimmtsäureamid die entsprechenden Nitrile entstehen; während durch die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Toluol- und Nitrotoluolsulfoamid ein Waasserstoffatom der Amidogruppe durch Benzoyl ersetzt wird und Säuren entstehen (siehe diese Berichte III. 868).

Berichtigungen.

Ber. III, Seite 858, Zeile 21, lies: „69°“ statt „59°“.
Ebendaselbst Zeile 30 lies: „Orthochlordinitrophenol“ statt „Orthochlordinitro-“
„ letzte Zeile lies: „Körner“ statt „Körer“.
Ber. IV, Seite 80, Zeile 14 lies: „Die doppelte Anfangsgeschwindigkeit hebt einen Körper auf die vierfache Höhe, die dreifache Geschwindigkeit auf die neunfache Höhe“ statt „Um einen Körper doppelt so hoch zu werfen etc.“
Seite 170, Zeile 11 lies: „100,000“ statt „100“.
Seite 172, Zeile 16 lies: „Schacht“ statt „Schaft“.

Nächste Sitzung: Montag, 27. März.

Sitzung vom 27. März 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Der Präsident begrüsst das auswärtige Mitglied, Hrn. Professor Geuther und Hrn. Professor Vierordt aus Tübingen, welcher Letztere als Gast der Sitzung beiwohnt. Derselbe erwähnt ferner mit einigen erinnernden Worten des in letzter Zeit erfolgten Todes des Hrn. Geh. Rath Mitscherlich, Professors der Medicin, welcher Mitglied der Gesellschaft war, und verliest folgenden, an ihn gelangten Brief eines bisherigen Mitgliedes aus Frankreich:

Monsieur!

Je vous envoye ma démission de membre de la société, et je tiens a votre disposition mon diplôme

Armand Gautier.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder

die Herren:

Chr. F. Geifsler,
J. Grabowski, } Berlin.
Sima M. Lozanits aus Belgrad,

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

A. Garcia Granados, Mexico.
C. Güttler, Dr. phil., Reichenstein.
H. Kämmerer, Professor, Nürnberg.
A. Moll, Apotheker, Wien.
F. Muck, Dr. phil, Bochum.
A. Rettberg, Apotheker, Hannover.

Der Präsident theilt noch mit, dass Hr. Gibbs in Cambridge (Amerika) in einem liebenswürdigen Schreiben an den Schatzmeister auf das Honorar für seine Correspondenzen verzichtet habe.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

1) Maandblad der Sectie voor Natuurwetenschappen (No. 8, 1870/71), Amsterdam.
2) Verhandlungen der physikalisch-medicinischen Societät zu Erlangen; (Mai 1867 — Mai 1870.)
3) Ueber die Constitution der sogenannten Kohlenhydrate; Abhandlung von Prof. Rud. Fittig.

Mittheilungen.

93. M. Ballo: Weitere Beiträge zur Geschichte des Schwefelkohlenstoffhydrates.

(Eingegangen am 23. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Unter dem Titel: „Bemerkungen zu dem Ballo'schen angeblichen Schwefelkohlenstoffhydrat" (Ber. IV. 180) sendet Hr. V. Wartha eine Abhandlung in die Welt, der man es ansieht, dass sie gern eine sogenannte „kurze Abfertigung" sein möchte. Obwohl es nun nicht in meiner Absicht lag, vor der Beendigung meiner mit F. Sajóhelyi gemeinsam unternommenen und in einer vorläufigen Mittheilung (Ber. IV. 160) angekündigten Arbeit noch einmal auf diesen Gegenstand zurückzukommen, so muss ich dennoch kurz darthun, wie wenig stichhaltig Hrn. W.'s Argumentation sei, und wie viel vortheilhafter es für ihn gewesen wäre, statt nur mit Worten, mit neuen Experimenten hervorzutreten.

Dass Wasser zur Bildung des festen Schwefelkohlenstoffhydrates wirklich nothwendig sei, dass aber weder Berthelot, noch Duclaux, noch ich „einen Irrthum begingen, indem wir das an dem ‚starren Schwefelkohlenstoff' condensirte Wasser, als zu einer chemischen Verbindung gehörig, betrachteten", habe ich nun auf die von Hrn. W. geforderte Weise nachgewiesen. Hr. W. macht mich nämlich gütigst darauf aufmerksam, „dass ich selbst mit noch schwächerem Alkohol oder mit einer Decke von reinem Wasser keinen ‚starren Schwefelkohlenstoff' bekommen hätte, da in einer — 11,5grädigen Flüssigkeit kein ‚starrer Schwefelkohlenstoff' sich bilden kann, da derselbe eben schon bei — 12 bis — 13° C. schmilzt." Es gelingt nun sehr leicht, beim Verdampfen des Schwefelkohlenstoffes unter einer Alkoholschicht die Temperatur der Flüssigkeit bis auf — 18° C. und tiefer herabzubringen, wenn man die die Flüssigkeit enthaltende Schale auf ein Gemisch von Eis und Kochsalz stellt und einen ziemlich starken Luftstrom*) darauf bläst. Allein „ich hatte nicht die Freude", die Bildung der starren Substanz unter diesen Verhältnissen und bei der angegebenen Temperatur, trotz der W.'schen Voraussagung, auch nur in geringster Menge zu beobachten, während unter Wasser verdampft, sich schon bei viel höherer Temperatur, auf dem Eise angewachsen, die charakteristischen, blumenkohlartigen Krystallisationen zeigten.

Das ferner zur Bildung des Schwefelkohlenstoffhydrates eine bestimmte, ziemlich tiefe Temperatur nothwendig sei, ist bekannt, und

*) Ich halte es für nothwendig zu erwähnen, dass ich bei allen meinen Versuchen comprimirte Luft anwandte; hiezu wurde die zum Schlösing'schen Löthrohr gehörige Druckpumpe in Anspruch genommen, mittelst welcher die Luft im Luftkessel bis zu 1 Atm. Spannung gebracht wurde. Durch Oeffnen des Hahnes gewinnt man so, je nach Belieben, einen stärkeren oder schwächeren Strom.

ich verschmähe es auf die von Hrn. W. in dieser Richtung mir ertheilten Lehren weiter einzugehen; allein dass diese Temperatur nicht — 12° zu sein braucht, wie es Hr. W. in seiner letzten Abhandlung ausdrücklich angiebt, geht schon aus folgender Stelle seiner ursprünglichen Mittheilung (Ber. III. 81) hervor: „Leitet man auf die Oberfläche des .... Schwefelkohlenstoffes einen kräftigen, trockenen Luftstrom, so beobachtet man Folgendes: „die Temperatur 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 auf — 17 bis — 18° C." Ich selbst habe bei den hundertmal wiederholten derartigen Versuchen den Beginn des Erstarrens zwar nie bei über 0°, wohl aber regelmässig von — 7° an, oft 1—2 Grade darüber, beobachtet. Demnach ist es sehr merkwürdig, dass Hr. W. früher selbst beobachtete Thatsachen, später gänzlich ignorirt, ja verleugnet.

Hr. W. beruft sich auf die Analogie des Schwefelkohlenstoffes mit der Kohlensäure. Obwohl ich nun auf die Natur der „starren Kohlensäure" auch heute nicht einzugehen gedenke, so sei es ein-für allemal gesagt, dass die Analogie in der Zusammensetzung beider Substanzen die Möglichkeit der Existenz eines Schwefelkohlenstoffhydrates ebensowenig ausschliesst, wie jene des wirklichen starren Schwefelkohlenstoffes. Im Gegentheil: es existiren viele, meist gasförmige Körper, von nichts weniger als analoger Zusammensetzung, welche schon längst, mit Wasser verbunden, im starren Zustande bekannt sind. Ich erlaube mir die Aufmerksamkeit der Gesellschaft auf die sogen. krystallisirte Schwefligsäure, auf das Chlor- und Bromhydrat, auf das Millon'sche feste Unterchlorsäurehydrat u. s. w. zu lenken, also auf Substanzen, welche 1) alle erst bei tieferer Temperatur entstehen (die Schwefligsäure sogar, analog dem Schwefelkohlenstoff, auch beim raschen Verdampfen der verflüssigten Säure an feuchter Luft), 2) alle nur im starren Zustande, und zwar krystallisirt, bestehen und 3) alle bei verhältnissmässig tiefer Temperatur zerfallen, indem der betreffende Körper — unter Umständen — entweicht und Wasser zurückbleibt. Es scheint demnach, dass zwischen dem Krystallwasser und dem Wassergehalt dieser Substanzen kein wesentlicher Unterschied besteht. Entzieht man den Salzen das Krystallwasser durch Verdampfen, so bleibt das Salz zurück; versucht man den obigen Substanzen das Wasser zu entziehen, so entweicht, wenn gasförmig, die betreffende Substanz, — unter Umständen auch wenn flüssig — und ihr Krystallwasser bleibt zurück. Ich glaube demzufolge, das feste Schwefelkohlenstoffhydrat, analog der krystallisirten

Schwefligsäure, als ‚krystallisirten Schwefelkohlenstoff', resp. das Chlor- und Brombydrat als ‚krystallisirtes Chlor- und Brom' so lange benennen zu dürfen, bis plausiblere Gründe mich des Besseren belehren. In der ersten Mittheilung habe ich, wie selbst Hr. W. ganz richtig bemerkt, keine Vorstellung von der Natur des fraglichen Wassers gehabt und deshalb darüber geschwiegen, da eine ausdrückliche Vermuthung nicht als bestimmte Ansicht angesprochen werden darf.*)

Ohne Zweifel gehört in die Reihe der obigen Substanzen, ausser dem krystallisirten Schwefelkohlenstoff, auch das in der vorläufigen Mittheilung (l. c.) erwähnte feste Chloroform, das feste Jodäthyl und das in jüngster Zeit mittelst Luftstromes zum Erstarren gebrachte Chloräthyl.

Ich will noch erwähnen, dass eben so wie die kryst. Schwefligsäure, der kryst. Schwefelkohlenstoff erhalten werden kann, wenn man einen mit Schwefelkohlenstoffdämpfen beladenen Luftstrom durch mit Schnee und Eis auf — 15° C. abgekühlte Röhren leitet;**) dass man aber die Substanz nicht erhält, wenn man die aus einer solchen Röhre ausgetretene Luft zunächst durch Chlorcalcium und dann durch eine zweite Röhre leitet, welche mit Schwefelkohlenstoff gefüllt ist und in derselben Kältemischung steht. In der ersten Cylinderröhre schlägt sich an den Wandungen derselben die fragliche Substanz in Form einer Kruste nieder, in der zweiten Röhre, deren hygroskopische Feuchtigkeit vor dem Einfüllen des Schwefelkohlenstoffes durch Erwärmen entfernt wurde, zeigte sich auch nach stundenlangem Durchleiten des Luftstromes keine Spur einer Krystallisation. Der Luftstrom wurde durch eine Bunsen'sche Wasserluftpumpe, zwischen die und den Apparat noch ein Chlorcalciumrohr eingeschaltet war, hervorgebracht.

Unter der gewöhnlichen Luftpumpe konnte auch ich, ausser einer Temperaturerniedrigung bis auf — 16° C., nichts weiter erreichen. Lässt man aber in die luftleere Glocke, zu dem so weit abgekühlten Schwefelkohlenstoff gewöhnliche Luft hinzutreten, so bilden sich

*) Hr. W. fasste aber ausserdem meine frühere Muthmassung, die fragliche Substanz sei eine erstarrte Lösung des Schwefelkohlenstoffes in Wasser oder umgekehrt, folgendermassen auf: „Also Hr. B. meint, der Schwefelkohlenstoff, der absolut unlöslich in Wasser ist, — erstarre — und löst sich in starrem Wasser wieder auf." Er verwechselt demnach das fertige — die Lösung — mit dem Vorgange der Auflösung selbst! Es gereicht mir zu grosser Genugthuung, dass Hr. W. gezwungen war, solche Auskunftsmittel heranzuziehen. Wie aber eine ausdrückliche Vermuthung nicht für eine bestimmte Ansicht genommen werden darf, ebensowenig darf die Aufnahme einer Angabe in ein Lehrbuch, schon als Beweis für die Richtigkeit derselben hingestellt werden.

**) Auf diese Art hoffe ich, die krystallisirten Substanzen nach constanten Verhältnissen zusammengesetzt zu erhalten.

an seiner Oberfläche sogleich nebelartige Häutchen, die eine eigenthümliche Bewegung zeigen; pumpt man die Luft wieder aus, und lässt sie wieder eintreten, so kann man nach oftmaliger Wiederholung dieses Prozesses selbst ein Zusammenballen dieser Häutchen zu den bekannten Flocken beobachten. Dabei war das Glasgefäss, in welchem sich der Schwefelkohlenstoff befand, von der hygroskopischen Feuchtigkeit nicht befreit worden.

Aus diesen Versuchen geht auf's Klarste hervor, warum ich bei meinem früheren Versuche durch Zusammenschütteln des Schwefelkohlenstoffes mit Wasser in sehr tiefer Temperatur, keine Resultate erhielt. Da schweflige Säure in Wasser löslich ist, so erfolgt die erforderliche innige Berührung beider Substanzen während des Auflösungsprozesses selbst; man kann durch Einleiten der schwefligen Säure in stark abgekühltem Wasser die kryst. Schwefligsäure erhalten. Der unlösliche Schwefelkohlenstoff hingegen kann mit dem Wasser nur dann in die erforderliche innige Berührung gebracht werden, wenn die Dämpfe beider gemischt werden; ist die Temperatur hinlänglich tief, so erfolgt dann die Vereinigung beider. Die günstigsten Verhältnisse zur Vereinigung des Schwefelkohlenstoffes mit Wasser sind also in der Anwendung des Luftstromes gegeben. Wendet man einen getrockneten Luftstrom an, so muss ausserdem noch der Zutritt der äusseren, ungetrockneten Luft zu dem verdampfenden Schwefelkohlenstoff verhindert werden, sonst wird auch beim Verdampfen desselben über Schwefelsäure ein kleiner Theil in die starre Substanz umgewandelt.

Hr. W. hat, wie ich sehr wohl auch beim Abfassen meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand wusste, beim plötzlichen Verdampfen eines Gemisches von Schwefelkohlenstoff und Aether unter der Luftpumpe, einen grossen Theil des Ersteren zum Erstarren gebracht, jedoch nicht nachgewiesen, dass die starre Substanz wirklich wasserfrei sei. Jeder muss zugeben, dass, sowie Wasser, unter solchen Umständen auch der Schwefelkohlenstoff zum Erstarren gebracht werden könnte. Da jedoch der mittelst Luftstromes — auch in Gegenwart von Aether oder Chloroform (im letzteren Falle mit Chloroformschnee gemischt) — erhaltene Körper eine Verbindung des Schwefelkohlenstoffes mit Wasser ist, und der mittelst Luftpumpe erhaltene von Hrn. Wartha mit jenem für identisch genommen wurde, so muss nunmehr mit direkten Versuchen nachgewiesen werden, dass derselbe mit dem krystallisirten Schwefelkohlenstoff nicht identisch, sondern absolut wasserfrei sei, und in diesem Falle ist nicht mehr von einem, sondern von zwei verschiedenen Körpern die Rede. Die Möglichkeit übrigens, dass ein Körper sowohl wasserfrei, als wasserhaltig im starren Zustand existiren kann, habe

ich schon früher nicht nur anerkannt, sondern auch am Benzol experimentell — bisher freilich vergebens — nachzuweisen getrachtet.

Pest, 21. März 1871.

---

94. Th. Zincke: Ueber eine neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

I. Abhandlung.

(Eingegangen am 27. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Gelegentlich einer Mittheilung (d. Ber. II, 737) über Versuche zur Synthese aromatischer Säuren habe ich einige Beobachtungen über die Einwirkung von feinvertheiltem Kupfer auf Benzylchlorid mitgetheilt. Ich habe erwähnt, dass Kupfer beim Erwärmen unter Entwickelung von Salzsäure und Abscheidung von Kupferchlorür sehr heftig auf Benzylchlorid einwirkt, und dass bei dieser Reaction ein fester, harzartiger, zur Untersuchung wenig geeigneter Kohlenwasserstoff entsteht. Ich habe ferner der Beobachtung Erwähnung gethan, dass sich die Bildung dieses Harzes durch Verdünnen des Benzylchlorids ganz vermeiden lässt; bei Anwendung eines Benzinkohlenwasserstoffs vom Siedepunkt 130—140°, also eines Gemisches von Toluol und Xylol, erhielt ich ein angenehm aromatisch riechendes Oel, welches sich bei näherer Untersuchung als ein Gemenge von mindestens zwei Kohlenwasserstoffen, einem sehr hoch siedenden und einem gegen 300° siedenden, herausstellte.

Bei der weiteren Verfolgung dieser Reaction bin ich zu dem merkwürdigen Resultat gekommen, dass das angewandte Lösungsmittel nichts weniger wie indifferent ist, dass es vielmehr wesentlich an der Entstehung jener Kohlenwasserstoffe theilnimmt. Sorgfältige, quantitativ ausgeführte Untersuchungen haben mir hierüber nicht den geringsten Zweifel gelassen; immer erhielt ich mehr von jenen Kohlenwasserstoffen, als das in Arbeit genommene Benzylchlorid betrug.

Weitere Versuche lehrten dann, dass auch Toluol und selbst Benzol beim Erhitzen mit Benzylchlorid in geschlossenen Röhren auf 140—160° eine gleiche Wirkung äussern, dass bei Anwendung von Zinkstaub oder reducirtem Eisen an Stelle des Kupfers die Reaktion aber schon unter 100° eintritt und sich bei gelindem Kochen vollendet; sie zeigten ferner, dass auch Aethylbenzol, Xylol und Cymol sich analog verhalten, dass Petroleumkohlenwasserstoffe dagegen ohne Wirkung sind.

Vorläufig will ich nur über die niedriger siedenden, mit Benzol und Toluol erhaltenen Kohlenwasserstoffe berichten; auf die hoch

siedenden, sowie auf die mit Xylol und Aethylbenzol dargestellten komme ich nächstens zurück.

Aus Benzylchlorid und Benzol erhält man durch Behandeln mit Zinkstaub und nachherigem Fractioniren einen bei 260—263° siedenden, angenehm nach Orangen riechenden Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{13}H_{12}$ entspricht, und der beim Stehen in der Kälte nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Die gut ausgepressten Krystalle schmelzen bei 24—25° zu einer farblosen Flüssigkeit, die constant bei 261—262° überdestillirt und in der Vorlage zu einer aus prismatischen Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Beim langsamen Abkühlen bilden sich bisweilen grosse, wohlausgebildete Tafeln, die dem monoklinen System anzugehören scheinen. In Alkohol, Aether, Chloroform etc. ist der Kohlenwasserstoff leicht löslich; beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt er als farbloses Oel zurück, welches allmälig erstarrt, durch Berühren mit einem Krystall aber sofort fest wird.

Brom wirkt unter Bildung von Bromwasserstoffsäure substituirend ein; concentrirte Salpetersäure löst ihn leicht und erzeugt ein krystallisirendes, noch nicht näher untersuchtes Nitroprodukt; von einem Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure wird er nur schwierig angegriffen. Beim längeren Kochen mit einer solchen Mischung entsteht neben etwas Benzoësäure ein sauerstoffhaltiger Körper, welcher in schön ausgebildeten monoklinen Prismen erhalten werden kann, und welcher die Zusammensetzung des Benzophenons zeigt, sich aber durch seinen niedrigen Schmelzpunkt (26—26,5°) von diesem unterscheidet.

Aus Toluol und Benzylchlorid wird in gleicher Weise ein bei 277° siedender Kohlenwasserstoff gewonnen. Derselbe gleicht in einigen Eigenschaften dem vorhergehenden; er riecht angenehm nach Früchten, löst sich leicht in Alkohol, Aether etc. Beim Stehen, selbst bei Temperaturen weit unter 0° (—17 bis —30°) wird er nicht fest, sondern nur dickflüssiger. Das spezifische Gewicht ist —0,995 bei 17,5°. Brom wirkt substituirend ein: concentrirte Salpetersäure verwandelt ihn in der Kälte in eine flüssige Nitroverbindung; durch ein Gemisch dieser Säure mit Schwefelsäure entstehen beim Kochen feste, aber schwierig krystallisirende Nitrokörper. Das oben erwähnte Oxydationsgemisch oxydirt ihn zu einer wohl charakterisirten Säure von der Formel: $C_{14}H_{10}O_3$, welche durch Wasserstoffaddition in eine Hydrosäure, in $C_{14}H_{12}O_3$ übergeht. Diese letztere Säure ist von der gleich zusammengesetzten Benzilsäure verschieden.

Was nun die Constitution dieser Kohlenwasserstoffe anbelangt, so ist für den ersteren, aus Benzol und Benzylchlorid entstehenden, wohl kaum eine andere Formel zulässig, als folgende:

$C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots C_6H_5$; die Bildung und auch das Verhalten bei der Oxydation sprechen für dieselbe und lassen die zweite noch mögliche Formel: $C_6H_5 \cdots C_6H_4 \cdots CH_3$ als unwahrscheinlich erscheinen.

Der Kohlenwasserstoff würde demnach als Diphenylmethan zu bezeichnen sein, er ist allem Anscheine nach identisch mit Jena's Diphenylsumpfgas (Ann. Chem. Pharm. 155, 86), welches durch trockne Destillation von diphenylessigsaurem Baryt mit Natronkalk erhalten wurde.

Der zweite aus Toluol und Benzylchlorid dargestellte Kohlenwasserstoff wird seiner analogen Bildung zufolge die Structurformel: $C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots C_6H_4 \cdots CH_3$ besitzen, welche auch durch die Oxydationsprodukte wahrscheinlich gemacht wird, doch liegt hier die Frage weniger einfach, denn eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}$ lässt zahlreiche Isomerien zu. Von dem isomeren Dibenzyl unterscheidet er sich scharf durch seine Eigenschaften, weniger bestimmt oder gar nicht von dem kaum bekannten Ditolyl, von dem überdies noch Isomeriefälle bis zu sechs denkbar sind. Ist nun auch die Bildung eines Ditolyls bei der erwähnten Darstellung nicht gerade wahrscheinlich, so lässt sich doch die Möglichkeit derselben bei einer so unverständlichen Reaktion nicht läugnen, und ich habe deshalb, um doch wenigstens einen Anhaltspunkt zu gewinnen, mir ein Ditolyl aus festem Bromtoluol dargestellt. Leider erhält man dasselbe nur in geringer Menge, doch lassen die beobachteten Eigenschaften mir keinen Zweifel über die Verschiedenheit der Ditolyle von dem fraglichen Kohlenwasserstoffe, und auch diese Verschiedenheit spricht für die oben angenommene Formel. Bei dieser Gruppirung bleibt es natürlich immer noch unentschieden, welche der drei möglichen Modifikationen die Verbindung vorstellt, und wird sich überhaupt über die relative Stellung der Gruppen CH_3 und $C_6H_5 \cdots CH_2$ im Benzol kaum etwas Bestimmtes feststellen lassen.

Sehr schwer aber ist es, sich von dem Mechanismus der stattfindenden Reaktion eine Vorstellung zu bilden. Nach meinen Beobachtungen findet die Einwirkung nicht zwischen gleichviel Molekülen Benzol oder Toluol und Benzylchlorid statt, sondern es tritt ein Ueberschuss des letzteren in Action, und die dabei erhaltenen Produkte sind: „Wenig Chlormetall, viel Salzsäure und jene Kohlenwasserstoffe;“ bei Anwendung von Zink wird ausserdem durch secundäre Wirkung noch etwas Wasserstoff gebildet. Lässt sich nun auch durch eine empirische Gleichung, z. B. durch: $C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_6 = C_{13}H_{12} + HCl$ die Bildung der niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe ausdrücken, so kann doch wohl von einer einfachen chemischen Reaktion nicht die Rede sein; eine solche würde aller Analogie nach sich auf eine Wegnahme von Chlor beschränken; es würde dadurch Dibenzyl entstehen, der zugesetzte Kohlenwasserstoff aber in keiner Weise afficirt werden.

Trotzdem glaube ich dass die Reaktion mit einer Chlorentziehung beginnt, dass aber der durch diese Wegnahme gestörte Gleichgewichtszustand einiger Moleküle sich den übrigen mittheilt und so eine Reaktion einleitet, bei der das zugesetzte Metall keine Rolle mehr spielt. Vielleicht gelingt es mir auch, durch das Studium der hoch siedenden Produkte genügende Anhaltspunkte für die Erklärung der hier stattfindenden Vorgänge zu finden.

---

95. Th. Petersen: Zur Constitution des Alizarins und Naphtazarins.

(Eingegangen am 27. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die von Graebe und Liebermann für das Anthracen als am wahrscheinlichsten aufgestellte Structurformel entspricht so gut dem Verhalten der Anthracenderivate, namentlich auch der überaus grossen Stabilität des Antrachinons, dass sie, als die wahrscheinlichste, vorläufig mit Recht allgemeine Anerkennung gefunden hat. Die genannten beiden Forscher nehmen weiter aus guten Gründen die beiden Hydroxyle des Alizarins in einer Benzolgruppirung und nicht auf beide äussere vertheilt an.

Es bleibt nun aber zu untersuchen und zu bestimmen übrig, welche von den vier Wasserstoffplätzen der einen äusseren Benzolgruppirung des Anthrachinons im Alizarin hydroxylirt sind. Sechs Fälle sind der Theorie nach möglich: 1 2, 1 3, 1 4, 2 3, 2 4, 3 4 (zunächst der Chinongruppirung 9 10 mit 1 angefangen). Von diesen Stellungen verdienen die genäherten 1 2, 2 3, 3 4 zunächst deswegen vorgezogen zu werden, weil bei electronegativen Substituirenden sich solcher zwei und mehrere, wie häufig in ähnlichen Fällen beobachtet worden (von Barth, Körner, wie Wichelhaus für das Dinitro-αNaphtol zeigte, wie ich selbst kürzlich bei Besprechung der Nitrochlorphenole ausführte u. s. w.), anzuziehen pflegen, wenn sie in eine schon substituirte Verbindung (hier das Anthrachinon) eintreten und keine so symmetrischen Plätze, wie es beim einfachen Benzol in der Stellung 1 4 z. B. der Fall ist, zur Besetzung mehr vorfinden. Ich bin aber in der Lage, ein directes Beweismittel für die benachbarte Stellung der beiden Hydroxyle im Alizarin vorbringen zu können.

Das von Boettger und mir unlängst beschriebene Dinitroantrachinon entsteht offenbar aus jener Anthrachinondisulfosäure, welche dem Alizarin entspricht, es findet hier also dasselbe statt, was neuerdings mehrfach beobachtet worden (Schmitt und Glutz, Darmstädter und Wichelhaus, Petersen und Baehr-Predari), dass nämlich die Schwefelsäuregruppe durch NHO_3, Cl u. s. w. zum Austritt

veranlasst, namentlich durch erstere leicht dazu genöthigt und gewässert eliminirt wird:

$$\cdots HSO_3 + NHO_3 = \cdots NO_2 + H_2SO_4.$$

Diese Reaction würde auch zur Erklärung gewisser Platzwechsel von Substituirenden innerhalb eines Moleküls, wie ich es z. B. beim Uebergang des β in αChlordinitrophenol unter Mithülfe von Schwefelsäure beobachtete, geeignet erscheinen.

Ich habe weiter mit Boettger angegeben, dass der aus dem genannten Dinitroanthrachinon und conc. Schwefelsäure erhaltene violette Farbstoff der Zusammensetzung $C_{14}H_8N_2O_4$ entspricht und mehrere darnach mögliche Structurformeln discutirt. Beim weiteren Studium dieses Körpers bin ich dahin gelangt, denselben als ein Diimidohydroxylanthrachinon zu erkennen, welche Constitution auch die grosse Farbkraft der Verbindung erklärt, wenn nämlich in dem an sich schon färbenden Dihydroxylanthrachinon noch eine, die Farbkraft gewöhnlich erhöhende wasserstoffarme Stickstoffgruppirung vorhanden ist. Wenn die beiden Imidogruppen aber aneinander gekettet sind, so müssen die beiden Nitrogruppen des Dinitroanthrachinons, woraus jene entstanden, benachbart gewesen sein.

Zu dem vorstehenden Resultate gelangte ich vermittelst eines interessanten Derivates von dem eben genannten Körper. Leitet man in des letzteren alkoholätherische Auflösung einen Strom von salpetriger Säure ein (der Aetherzusatz geschah, um Alkohol zu sparen, welcher stark salpetrige Säure absorbirt), so entfärbt sich die intensiv violette Flüssigkeit nach und nach, wird endlich hellbraun, während einzelne dunkelbraune Flocken und Körner sich ausscheiden. Man vertreibt den Aether und einen Theil des Weingeistes durch Erwärmen und giesst die concentrirte Lösung in eine grössere Menge Wassers, wobei hochgelbe bis orangerothe harzige Flocken ausfallen, welche gesammelt und über Schwefelsäure getrocknet werden; da sie nämlich schon in gelinder Wärme zusammenbacken, so ist deren Trocknen auf dem Filtrum in der Wärme nicht rathsam. Sie schmelzen leicht zu einer rothbraunen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten ein sprödes, etwas durchsichtiges braunes Glas darstellt. In höherer Temperatur sublimirt die Verbindung unter Verbreitung eines eigenthümlichen, safranartigen, gleichzeitig an Anthrachinon erinnernden Geruches in schönen gelben bis schwach hyacinthroth gefärbten, federförmig vereinigten und ästig verzweigten, anscheinend orthorhombischen, flachen Nadeln oder Blättchen von Glasglanz und grünlichgelbem Flächenschein, welche bei 142° erweichen, aber langsam zum völligen Schmelzen kommen. Sie sind fast unlöslich in Wasser, leicht in Weingeist, besonders erwärmtem (daraus auch in kleinen Kryställchen anschiessend), schwerer in Aether mit gelber, in conc. Schwefelsäure mit lebhaft orangerother, in kaustischem Kali mit himbeerrother Farbe (beim Stehen scheiden

sich hell rothe Flocken aus). Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht leicht Alizarin.

Die Analysen dieses Körpers entsprechen der Formel

$$C_{14}H_7NO_5,$$

welche ich um so weniger als ein Oximidodihydroxylanthrachinon zu deuten anstehe, als durch Graebe und Ludwig die Ueberführung des Diimido-α Naphtols in Oximido-α Naphtol bekannt geworden ist und die salpetrige Säure unter Umständen schwach oxydirend wirkt. Die Oximidogruppe in die Dioxygruppe überzuführen, werde ich noch versuchen. Wenn ferner beim Behandeln des violetten Farbstoffes mit conc. Salpetersäure alsbald Entfärbung stattfindet und aus der rothbraunen Lösung sodann durch Wasserzusatz gelbe bis orangefarbene, sehr electrische Flocken eines in Kali mit nicht besonders intensiver violettrother Farbe, übrigens auch in Wasser etwas löslichen Nitrokörpers fallen (daneben werden fette Säuren gebildet), — welcher bei der Analyse nur ein wenig mehr Kohlenstoff lieferte, wie ein Dinitrodihydroxylanthrachinon verlangt, — so erklärt sich dessen Bildung aus der Diimidoverbindung leicht, alle genannten Körper befinden sich aber auch in dem gehörigen Connex.

Es wirft sich weiter die Frage auf, welche Plätze nehmen die beiden genäherten Hydroxyle gegenüber der Dioxygruppirung im Alizarin ein. Ich glaube, es sind nicht zwei der Chinongruppe zunächst angelagert. Der Schwefelsäurerest pflegt sich im Allgemeinen lieber von dem Hydroxyl und auch wohl von der Chinongruppe zu entfernen; dass die den beiden Chinonsauerstoffen hier zunächst stehenden Wasserstoffplätze durch jenen Doppelsauerstoff eigenthümlich beeinflusst sind, ergiebt sich auch daraus, dass Anthrachinon sich nicht durch Salpetersäure allein nitrirt. Wenn im Gegentheil bei Behandlung des Anthracens mit Salpetersäure neben Anthrachinon ein anderes Dinitroanthrachinon (Fritsche's Reactif) entsteht, so kann man sich in diesem Falle wohl vorstellen, dass die Nitrirung an einem Eckplatze (1 oder 8) des einen äusseren Benzolrestes vor oder während der Chinonbildung ungehinderter vor sich geht, alsdann aber der einen Nitrogrupge sich alsbald eine zweite hinzugesellt. Zwei Stickstoffatome ziehen sich eben gerne an. Dem Gesagten entsprechend erscheint mir die Constitutionsformel 2 3 9 10 für das Alizarin am wahrscheinlichsten, der Ausdruck 3 4 9 10 aber nichts Besonderes für sich zu haben.

Bei der grossen Anzahl der nach der Theorie möglichen isomeren Disubstituirten des Anthrachinons (z. B. 16 mögliche dinitrirte, dihydroxylirte ...) werden solche in der Alizarinstellung (Alizarin und Alizarin liefernde) wohl füglich am einfachsten als α Verbindungen bezeichnet werden dürfen. Die Stellung 1 2 9 10, welche mir für das Fritsche'sche Reactif am wahrscheinlichsten erscheint, möchte

ich βStellung nennen. Dieses letztere Dinitroanthrachinon liefert in der Kalischmelze kein Alizarin, auch keine Chrysophansäure, aber beträchtliche Mengen eines in Kali mit braunrother Farbe löslichen, durch Säuren in braunen Flocken wieder fällbaren, beim Erhitzen stark verkohlenden Körpers vom Charakter einer Säure, den ich noch nicht näher untersuchen konnte, worin aber möglicherweise ein Isomeres des Alizarins in der βStellung enthalten ist. Mit conc. Salpetersäure in der Wärme behandelt, entsteht eine hyacinthrothe Auflösung, aus welcher durch Wasser eine in Aetzkali mit brauner Farbe lösliche sublimirbare Nitrosäure gefällt wird. Chrysamminsäure wird nicht gebildet.

Was ist nun Chrysophansäure und Chrysamminsäure? Auch über diese Frage sei mir eine kurze Betrachtung gestattet. Wenn erstere wirklich mit Alizarin isomer und ein substituirtes Anthrachinon ist, was nach den Auseinandersetzungen von Graebe und Liebermann sehr wahrscheinlich erscheinen muss, dann dürften hier die beiden Hydroxylgruppen auf beide äussere Benzolreste entfallen, in welchem Falle die Stellung 1 8 9 10 wohl die natürlichste ist. So würde es sich erklären, warum die Chrysophansäure leicht viermal nitrirt werden kann, was Alizarin bekanntlich nicht thut; wenn nämlich die Substitution an einem Platze in jedem äusseren Benzolring des Anthrachinons in Gestalt der Hydroxylgruppe vorhanden ist, so wird sie sich bei der den Anthracenderivaten überhaupt eigenthümlichen Doppelgruppirung (2 4 6 . . .) augenscheinlich leichter fortsetzen, der eingeführten Nitrogruppe aber in Folge eines nun eingetretenen neuen Verwandtschaftsverhältnisses eine zweite anlagern und dergestalt ein Tetranitrohydroxylat des Anthrachinons entstehen. Die Formel 1 2 3 6 7 8 9 10 für Chrysamminsäure anzunehmen, scheint mir daher nicht ungerechtfertigt zu sein. Auch die bei Behandlung der Chrysamminsäure mit Salpetersäure auftretende Pikrinsäure findet dann eine gute Erklärung.

Strecker beschäftigte sich vor einiger Zeit mit der Nitrirung des Alizarins. Er erhielt dabei einen gelben krystallinischen Körper, welcher in warmem Wasser unter Stickstoffentwickelung in ein glänzendes rothes Pulver, Nitrooxyalizarin oder Nitropurpurin sich verwandelte. Es scheint hiernach, dass die eine übrige Nitrogruppe in dieser Verbindung eine, so zu sagen isolirte Stellung, am wahrscheinlichsten 4, einnimmt. Der von vieren noch übrige Platz (nach dem Vorgebrachten wohl 1) war vielleicht auch anfangs nitrirt, aber die Nitrogruppe konnte sich zwischen den beiden Hydroxylen einerseits und der Chinongruppirung andererseits nicht halten; an ihre Stelle trat vielmehr ein drittes Hydroxyl. Wenn ich daher Pupurin 1 2 3 9 10 zu schreiben nicht anstehe, so geht das ganz in Uebereinstimmung mit meiner Alizarinformel von Statten, umgekehrt stützt aber

Strecker's Versuch die letztere wesentlich. Hierzu dürfte wohl noch zu bemerken sein dass beim gegenwärtigen Stande unserer Kenntniss der Anthrachinonderivate kein Grund vorliegt, die dritte Hydroxylgruppe im Purpurin nicht in dem bereits zweimal hydroxylirten Benzolring anzunehmen.

Wir kennen nur ein Anthrachinon. Nach der Theorie sind ausser dem gewöhnlichem 9 10 noch drei denkbar, nämlich 1 2 (7 8), 2 3 (6 7) und 3 4 (5 6). Vielleicht wird man letztere drei unbekannten noch einmal darstellen, so stabil wie das normale werden sie sich schwerlich erweisen. Naphtochinone sind nach der Structurformel des Naphtalins zwei möglich, nämlich 1 2 (3 4, 5 6, 7 8) und 2 3 (6 7). Vom Naphtochinon wissen wir noch wenig. Wenn die Chinongruppirung hier wie beim Anthrachinon die Kohlenwasserstoffanhäufung aufsucht, so erscheint die Stellung 1 2 als die normale, andererseits hat die Stellung 2 3 offenbar die grössere Symmetrie für sich. Wenn das Dinitro-αNaphtol von Martius, wie Wichelhaus kürzlich sehr wahrscheinlich gemacht hat, 2 3 4 (1 2 3) und zwar OH bei 2 (3) und $2NO_2$ bei 3 4 (1 2) ist, so muss in den von Graebe und Ludwig daraus erhaltenen chinonartigen Verbindungen die Chinongruppirung bei 1 2 (3 4) angenommen werden. Eine weitere Frage ist es, ob sich alle Chinonkörper des Naphtalins von diesem Chinon oder nicht vielleicht theilweise von dem zweiten isomeren Chinon 2 3 ableiten. Letzteres scheint mir z. B. für eine Reihe von Derivaten, welche Graebe freilich auch aus Dinitro-αNaphtol, aber mit Hülfe sehr energisch einwirkender Reactionsmittel erhielt, nicht unwahrscheinlich, da in denselben die neben der Chinongruppe substituirten Plätze dem Verhalten der betreffenden Verbindungen gemäss eher isolirt, als wie neben einander liegend erscheinen. Wie dem aber auch sein mag, die Phtalsäure liefernden disubstituirten Naphtochinone gaben nie Naphtazarin, die beiden Hydroxyle des Naphtazarins scheinen mir daher auf die andere Benzolgruppirung zu entfallen.*)

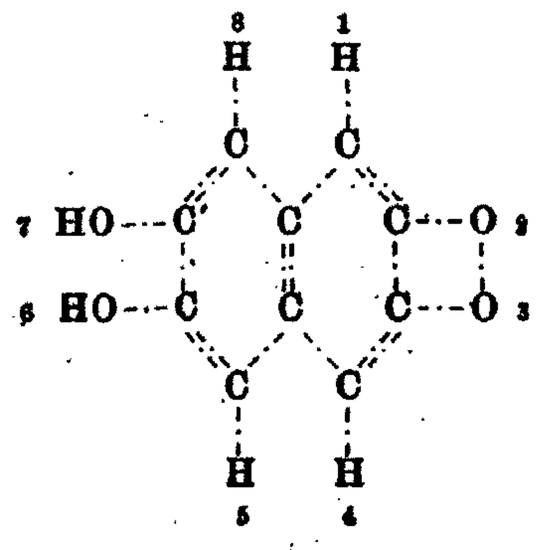
Ich habe gezeigt, dass die beiden Hydroxyle im Alizarin so gut wie gewiss benachbart und dabei mit einiger Wahrscheinlichkeit an den Plätzen 4 und 3 belegen sind. Wird diese Betrachtung auf das Naphtazarin angewendet und dasselbe von dem symmetrischen Dinitronaphtalin 2 3**) abgeleitet, so ergiebt sich in einfachster Weise dessen Constitution als 2 3 6 7, d. i. die symmetrische Dihydroxylchinonstellung im Naphtalin. Es wird aber auf diese Weise auch meine Alizarinformel gestützt und weiter deutlich, dass zwei benachbarte und gegenüber der Chinongruppirung möglichst symmetrisch situirte Hydroxyle für das hohe Farbvermögen in den alizarinartigen

*) Dass Naphtazarin bei der Oxydation Phtalsäure liefert, ist nicht bekannt.
**) Nach Wichelhaus ist auch das normale Nitro-αNaphtol 2 3.

Körpern von Einfluss sind. Ich bin ferner der Ansicht, dass, gerade wie bei der üblichen Alizarinbereitung, so auch bei der Naphtazarindarstellung nach Roussin's Methode zunächst eine Disulfosäurebildung vor sich geht, im weiteren Verlaufe der Reaction dann durch Abspaltung von $2SO_2$ die beiden Hydroxyle hergestellt werden, die conc. Schwefelsäure aber unter Mithülfe der schwefligen Säure und des Zinks eine gänzliche Veränderung der beiden Nitrogruppen bewirkt, an deren Stelle zwei Sauerstoffe in der Chinongruppirung treten.

Wird das αDinitroanthrachinon nur kurze Zeit mit conc. Schwefelsäure bis zur Braunfärbung der Lösung und nicht bis zur Entwickelung von schwefliger Säure erwärmt, so scheiden sich nach dem Erkalten nette, kurzsäulenförmige, hellgelbe, kleine Krystalle aus, welche ich für αDinitroanthrachinondisulfosäure halte*), die beiden Schwefelsäurereste bei 6 und 7, d. i. in der Alizarinstellung. Die Leichtigkeit, womit aus dem oben beschriebenen Oximidodihydroxylanthrachinon oder αOximidoalizarin in der Kalischmelze Alizarin erhalten wird, macht das Vorhandensein der beiden Hydroxyle schon in dem violetten Farbstoff gewiss sehr wahrscheinlich. In soweit wäre die Reaction in Uebereinstimmung mit der Naphtazarinbildung. Die Chinongruppirung ist aber hier schon vorhanden, im weiteren Verlauf des Processes werden daher die Nitrogruppen wohl verändert, nämlich meinen Versuchen gemäss in die Imidogruppen verwandelt, aber nicht eliminirt. Auch bei der Naphtazarinbildung geht die Dioxygruppirung wohl aus einer Dimidogruppirung hervor. In graphischer Darstellung gebe ich noch einige der discutirten Structurformeln.**)

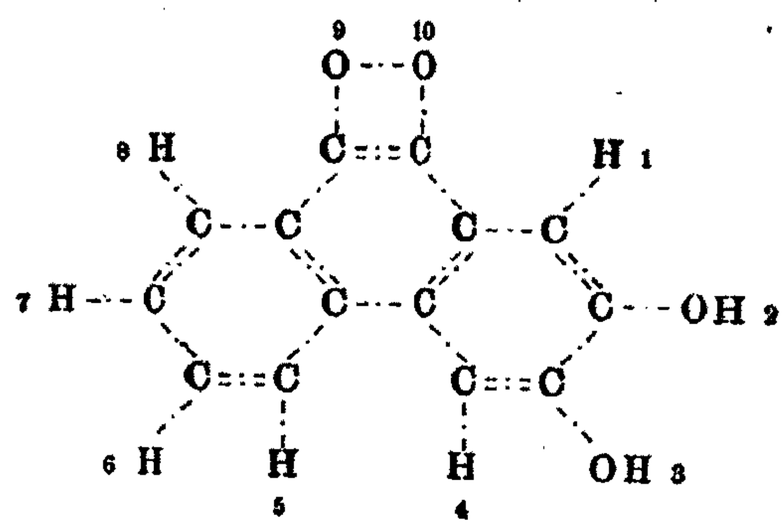
Naphtazarin.



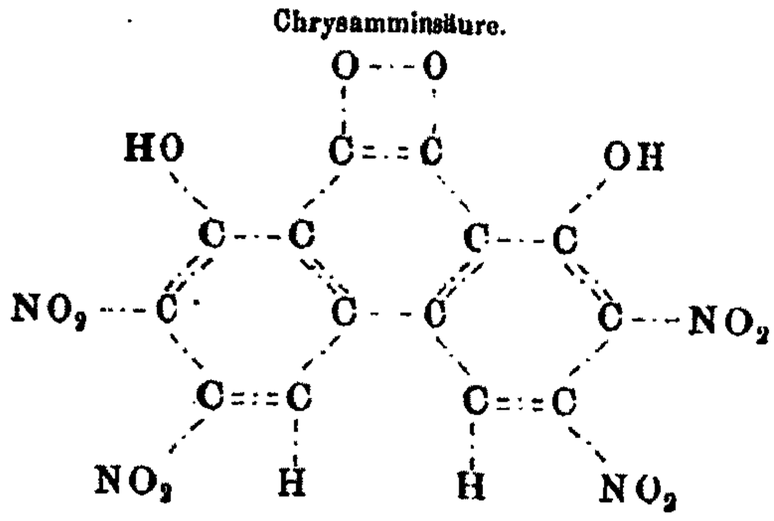
*) Bei nicht lange genug fortgesetzter Einwirkung der conc. Schwefelsäure auf αDinitroanthrachinon enthält der ausgebrachte Farbstoff auch Antheile einer Sulfoverbindung.

**) Für die gegebenen Erklärungen ist es gleichgültig, ob die Erlenmeyer'sche oder Berthelot'sche Naphtalinformel gewählt wird.

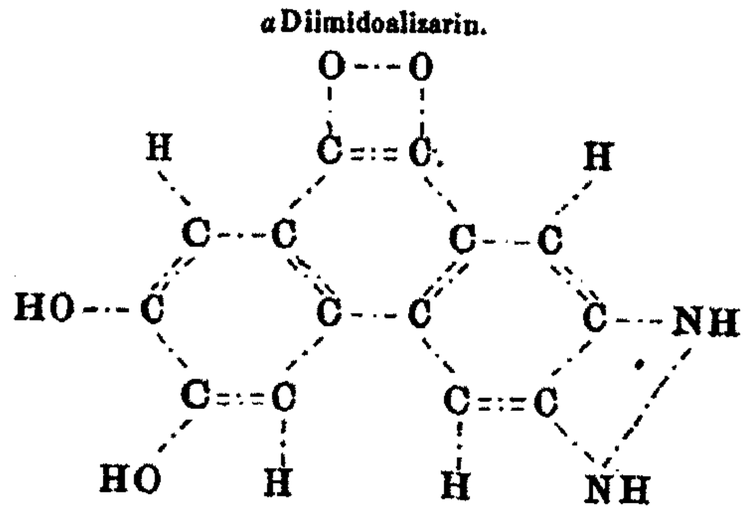
Alizarin.



Chrysamminsäure.



a Diimidoalizarin.



Bezüglich des von Boettger und mir kürzlich beschriebenen Dioximidoanthrachinons erlaube ich mir noch eine kurze Bemerkung. Dieser Körper ist offenbar das erste Einwirkungsproduct der salpetrigen Säure auf das Diamidoanthrachinon, daneben entsteht mehr oder weniger eines braunen, stärker explodirenden, nicht mit violetter Farbe in Wasser, aber unter Aufschäumen und Stickgasentwickelung grossen Theils mit brauner Farbe in Kali löslichen, in der Kalischmelze Alizarin liefernden Azokörpers, den wir neuerdings aus in Chloroform

gelöstem Diamid fast rein erhielten. In Chloroform ist das Diamid nämlich weit löslicher als in Aether oder Essigäther, die Wirkung der salpetrigen Säure auf eine solche Lösung daher energischer. Unsere Analysen von dieser Azoverbindung passen gut auf Tetraazoanthrachinonnitrit $C_{14}H_6O_2\left\{\begin{matrix}N_2.NO_2\\N_2.NO_2\end{matrix}\right.$. Der noch heftiger explodirende, nur einmal erhaltene ähnliche Azokörper ist wahrscheinlich Tetraazoanthrachinonnitrat $C_{14}H_6O_2\left\{\begin{matrix}N_2.NO_3\\N_2.NO_3\end{matrix}\right.$ gewesen. Auch die stickstoffhaltigen Derivate sind bei den kohlenstoffreicheren aromatischen Stoffen weit mannichfaltiger als bei den kohlenstoffärmeren.

Frankfurt a. M., den 25. März 1871.

---

96. Julius Thomsen: Ueber die Neutralisationswärme der im Wasser löslichen anorganischen und organischen Basen.

(Eingegangen am 27. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Aus einer grösseren Reihe von Untersuchungen über die Neutralisation der Basen werde ich hier einige Resultate mittheilen, welche ein grösseres Interesse dadurch darbieten, dass sie einen Beitrag zur Beurtheilung der Constitution der organischen Basen enthalten. Die Untersuchung bildet eine Fortsetzung meiner früheren Arbeiten über die Neutralisation, welche sich in Pogg. Ann. Bd. 138 S. 65, 201, 497, Bd. 139 S. 193 und Bd. 140 S. 88 und 497 befinden, und deren wichtigste Zahlenwerthe ich in diesen Berichten III., 187 tabellarisch zusammengestellt habe. Während die citirten Untersuchungen den Hauptzweck hatten, die Verschiedenheit des Charakters der Säuren nachzuweisen, und die Neutralisationsverhältnisse von mehr als dreissig Säuren zum Natriumhydrat enthielten, hat im Gegentheil die neuere Untersuchung zum Zweck, die Verschiedenheit der Basen nachzuweisen und enthält als Grundlage die Neutralisationsverhältnisse von über zwanzig Basen anorganischer Natur. Indem ich mir vorbehalte, über die Methode der Untersuchung in den leider immer langsam erscheinenden vollständigen Mittheilungen in den Annalen genau zu berichten, werde ich hier nur hervorheben, dass die Genauigkeit meiner Versuche jedenfalls ebenso gross ist, wie diejenige, mit welcher die Mehrheit der Atomzahlen sich bestimmen lassen. Von Zeit zu Zeit wiederhole ich stets einige meiner früheren Bestimmungen, um mich von der Unveränderlichkeit der Bestimmungen zu überzeugen, und die Uebereinstimmung der Zahlen bürgt dafür, dass die Genauigkeit meiner Zahlen fast nur von der Genauigkeit abhängig ist, mit welcher

die zu verwendenden Flüssigkeiten sich darstellen lassen. Vor zwei Jahren bestimmte ich die Wärme bei der Neutralisation der Schwefelsäure mittelst Kaliumhydrat zu 31024c., etwa anderthalb Jahre später gab dieselbe Bestimmung mit auf's Neue dargestellten Flüssigkeiten 31072c., oder die Abweichung von 2 pro Mille. Die Neutralisationswärme des Natriumhydrats bezogen auf Chlorwasserstoffsäure ergab sich vor 3 Jahren 13740c.; vor Kurzem habe ich die Bestimmung wiederholt und genau dieselbe Zahl erhalten. Ebenfalls ist die Neutralisationswärme des Bariumhydrats bezogen auf Schwefelsäure zwei Mal bestimmt worden mit einer Zwischenzeit von einem Jahre und mit verschiedenen Flüssigkeiten und die erhaltenen Werthe sind 36936 und 36846c., der Unterschied beträgt nur 2½ pro Mille. Ich bin völlig von der Genauigkeit meiner Zahlen überzeugt, so dass man sie getrost anstatt der älteren, oft um 10—12 Procent abweichenden Resultate anderer Experimentatoren benutzen kann. Ich mache besonders deshalb auf den Grad der Genauigkeit meiner Versuche aufmerksam, weil ältere fehlerhafte Zahlen oft von denjenigen vertheidigt werden, welche sie als Grundlage für fernere Untersuchungen benutzt haben.

Wie ich in meiner Untersuchung über die Neutralisation der Säuren die Neutralisationsverhältnisse bei derselben Basis, Natriumhydrat, mit einander verglichen habe, so bilden auch die Neutralisationsverhältnisse der verschiedenen Basen auf die Schwefelsäure bezogen die Grundlage der Untersuchung über die Basen. Aus diesem Abschnitte werde ich hier einige Resultate hervorheben, die in theoretischer Beziehung von Bedeutung zu sein scheinen.

Von den alkalischen Hydraten habe ich das Lithium-, Natrium-, Kalium- und Thalliumhydrat untersucht; die Untersuchung auch auf das Rubidium- und Caesiumhydrat auszudehnen, schien mir nach den gewonnenen Resultaten überflüssig. Lithium und Thallium sind nicht früher in dieser Beziehung untersucht worden, haben aber als Endglieder der ganzen Reihe ein bedeutendes Interesse. Die thermische Reaktion der Neutralisation ist durch die Formel

$$(2\,ROHAq,\ SO_4H_2Aq)$$

ausgedrückt, indem R ein Atom dieser Metalle bedeutet. Ich habe nun gefunden:

R	$(2\,ROHAq,\ SO_4H_2Aq)$
Li	31290 c.
Na	31040
K	31050
Tl	31140

Die Lösungen enthielten 400 Moleküle Wasser für jedes Säuremolekül, und ebenfalls 400 Moleküle Wasser für jedes doppelte Mo-

lekül des basischen Hydrats, so dass in der neutralisirten Flüssigkeit jedes Molekül Sulfat in 800 Molekülen Wasser sich bildet.

Die grosse Uebereinstimmung dieser Zahlen ist merkwürdig, wenn man bedenkt, dass die Atomzahl des Lithiums nur 7 beträgt, während diejenige des Thalliums 204, oder 29 Mal so gross ist, und doch geben sie als Hydrate in Wasser gelöst fast dieselbe Wärmeentwickelung bei der Neutralisation mit der Schwefelsäure. Das Mittel aus diesen vier Zahlen ist 31130^{c} und die grösste Abweichung, die sich beim Lithium befindet, beträgt nur 5 pro Mille. Ich werde später die sehr wahrscheinliche Ursache dieses Phänomens besprechen.

Eine andere Gruppe von basischen Hydraten bilden die alkalischen Erden Barium-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumhydrat. Für die drei ersten habe ich die Neutralisationswärme direkt bestimmt durch Mischen wässriger Lösungen, welche für Strontium und Calcium wegen der Schwerlöslichkeit der Hydrate eine grössere Wassermenge enthielten, als die entsprechenden Lösungen der Alkalien. Für das Magnesium ist die Neutralisationswärme indirekt bestimmt durch Fällen der Lösung der schwefelsauren Magnesia, sowohl mittelst Kali- als mittelst Barytwasser, wodurch vollständig identische Werthe erhalten wurden. Für die Fällung des Barytwassers mit Schwefelsäure habe ich als Mittel 36890^{c} gefunden; wird von dieser Grösse die latente Lösungswärme des Bariumsulfats, die ich nach der von mir beschriebenen Methode als 5600^{c} gefunden habe, abgezogen, so resultirt 31290^{c}, welche Grösse direkt mit den obigen Zahlen verglichen werden kann, weil die Neutralisationswärme ohne Bildung des Niederschlages dadurch ausgedrückt ist. Ebenso verhält es sich mit der Zahl für das Strontium. Die von mir gefundenen Zahlen sind die folgenden:

R	(RO_2H_2Aq, SO_4H_2Aq)
Ba	31290^{c}
Sr	31100
Ca	31040
Mg	31130

Diese Zahlen sind nun in mehrerer Beziehung merkwürdig. Erstens sind sie unter sich fast gleich gross, denn die grösste Abweichung vom mittleren Werthe 31140^{c} beträgt kaum 5 pro Mille und zeigt sich beim Barium; ferner sind diese Zahlen mit der oben mitgetheilten Neutralisationswärme der Alkalien völlig übereinstimmend, denn das Mittel dieser Grössen war 31130^{c}; und endlich zeigt die Tafel, dass das Magnesiumhydrat sich völlig den genannten Hydraten anschliesst.

Freilich bedarf die Zahl des Magnesiums vielleicht einer Correction, weil das Magnesiumhydrat als ungelöst, die übrigen Hydrate aber als in Wasser gelöst in Rechnung gezogen sind; gelegentlich werde ich versuchen, die Grösse dieser Correction, d. h. die latente Lösungswärme des Magnesiumhydrats zu bestimmen; sie ist aber jedenfalls sehr gering, und wird wahrscheinlich die Zahl um ein Geringes vergrössern. Durch die gefundene Zahl reiht das Magnesiumhydrat sich ganz den alkalischen Erden an; freilich ist es unlöslich in Wasser, aber die Löslichkeit nimmt regelmässig ab vom Barium zum Magnesiumhydrat; ferner ist das Magnesiumsulfhydrat, $Mg\,S_2H_2$, löslich in Wasser, wie die entsprechenden Verbindungen der übrigen Glieder, und lässt sich, wie ich in diesen Berichten III. 192 mitgetheilt habe, durch Fällung von Magnesiumsulfat mittelst Bariumsulfhydrat rein darstellen.

Aus den vorliegenden Zahlen lässt sich der Schluss ziehen, dass das Molekül der Schwefelsäure durch Neutralisation mit sämmtlichen Alkalien und alkalischen Erden, das Magnesiumhydrat inklusive, eine (fast) gleich grosse Wärmeentwickelung giebt, die im Mittel 31134c. beträgt, so dass die einzelnen Werthe höchstens um 5 pro Mille von dieser Grösse abweichen.

Mit den übrigen anorganischen Basen giebt die Schwefelsäure eine geringere Neutralisationswärme; für die vorliegende Mittheilung haben nur diejenigen des Bleies und des Silbers Interesse, indem das Bleioxyd sich in vielen chemischen Beziehungen den alkalischen Erden, und das Silberoxyd sich den Alkalien anschliesst. Mit Rücksicht auf die Neutralisationswärme sind sie aber ganz von den genannten Basen verschieden; denn diejenige des Bleioxyds beträgt 18750c., diejenige des Silberoxyds 14040c., sie sind demnach beide weit entfernt von derjenigen der genannten Oxyde 31134c. Es deutet diese grosse Differenz darauf hin, dass der chemische Charakter des Processes der Neutralisation ein verschiedener ist, einerseits für die alkalischen Hydrate und andererseits für die Oxyde der sogenannten schweren Metalle. Nicht allen Säuren gegenüber folgen die erstgenannten acht Basen einander; denn wo der chemische Process für die verschiedenen Basen einen verschiedenen Charakter annimmt, hört die Gleichheit auf. Es trennt sich so das Thallium der Chlorwasserstoffsäure und der Schwefelwasserstoffsäure gegenüber von den Alkalien und schliesst sich ganz dem Silber an, so dass die Zahlen für diese beiden Metalle fast gleich gross werden. Gleichheit der Wärmeentwickelung scheint demnach in diesen Wirkungen einen gleichen Charakter des chemischen Processes zu verlangen.

Ammoniak ist in wässriger Lösung in vielen chemischen Reaktionen dem Kaliumhydrat ähnlich; um das analoge Verhalten zu erklären, hat man die Ammoniumtheorie gebildet. Wäre das Ammoniakwasser eine Lösung von Ammoniumhydrat, dann wäre es zu er-

warten, dass diese Lösung sich den Lösungen der anorganischen alkalischen Hydrate analog verhalte. Dieses ist aber bei Weitem nicht der Fall; es entfernt sich die Ammoniaklösung in fast allen Eigenschaften von den anorganischen alkalischen Hydraten.

1) Die Schwefelsäure entwickelt mit dem Ammoniak in wässriger Lösung eine Wärmemenge von 28150c., während sie mit den Alkalien und alkalischen Erden als Mittel 31134c giebt oder 11 Procent mehr, und man wird sich erinnern, dass die Differenzen der einzelnen Glieder dieser beiden Gruppen vom Mittelwerth höchstens $\frac{1}{2}$ Procent betragen.

2) Die Molekülwärme, d. h. das Produkt der specifischen Wärme mit dem Molekulargewicht der wässrigen Lösungen, die mehr als 30 Moleküle Wasser enthalten, ist für die Ammoniaklösung stets bedeutend grösser, für die Kali- und Natronlösung dagegen kleiner als die Wärmemenge, welche dem Gewichte des Wassers der Lösung entspricht. (Meine Mittheilung über die specifische Wärme wässriger Lösungen, Diese Berichte III. 716.)

3) Das Molekularvolumen der wässrigen Lösung des hypothetischen Ammoniumhydrats ist ebenfalls stets bedeutend grösser als dasjenige der Kali- und Natronlösung. (Meine jetzt erscheinende Abhandlung in Pogg. Ann.)

4) Bei der Neutralisation (mit Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure) findet eine Contraction der wässrigen Lösungen statt beim Ammoniak, dagegen findet eine Ausdehnung statt, wenn Natron- und Kalilösungen neut alisirt werden (letztgenannte Abhandlung).

5) Bei der Neutralisation mit den genannten Säuren vermindert sich die Molekularwärme, wenn Ammoniak, dagegen findet eine Vermehrung der Molekularwärme statt, wenn Kali und Natron vorliegen (ibid.).

Es deuten alle diese Phänomene darauf hin, dass die Constitution der Ammoniaklösung durchaus verschieden von derjenigen der alkalischen Hydrate ist.

Es war mir daran gelegen zu untersuchen, wie die in Wasser löslichen organischen Basen sich bei der Neutralisation verhalten. Leider ist die Reindarstellung dieser Körper in grösserer Menge eine beschwerliche Arbeit, und ich entschloss mich desshalb vorläufig, das Gebiet der hierher gehörigen organischen Basen durch eine Untersuchung dreier charakteristischer Körper zu sondiren.

Tetramethylammoniumhydrat lässt sich bekanntlich leicht rein darstellen; es ist eine Basis, die sich in chemischer Beziehung den Alkalien ganz anschliesst. Eine Untersuchung dieser Basis musste entscheiden, ob das oben für die alkalischen Hydrate nachgewiesene Gesetz der gleich grossen Neutralisationswärme auch auf die soge-

nannten Ammoniumbasen anwendbar sei. Der Versuch hat die Vermuthung vollständig bestätigt: es giebt das Molekül der Schwefelsäure bei der Neutralisation mit Tetramethylammoniumhydrat eine Wärmeentwickelung von 31010c. oder auf ein pro Mille genau dieselbe Zahl, welche ich oben für Kalium- und Natriumhydrat erhalten habe. Vom Mittel der für die acht untersuchten löslichen anorganischen Hydrate gefundenen Zahl weicht diese nur um 4 pro Mille ab.

Aethylamin gehört bekanntlich den Ammoniakbasen an und verhält sich zu den Ammoniumbasen, wie das Ammoniak zum Kaliumhydrat. Es war zu erwarten, dass es auch in thermischer Beziehung sich dem Ammoniak anschliessen würde, und der Versuch hat auch hier die Vermuthung völlig bestätigt. Das Molekül der Schwefelsäure giebt bei der Neutralisation mit Aethylamin 28350c., während Ammoniak 28150c. giebt; es ist demnach nur ein Unterschied von 7 pro Mille.

Triäthylstibinoxyd, Ae_3SbO, schien mir als divalente Basis eine besondere Aufmerksamkeit zu verdienen. Bekanntlich bildet sie zwei Reihen Salze, von welchen das normale Sulfat die Zusammensetzung $Ae_3SbO.SO_3$ besitzt. Ich erwartete hier ein den alkalischen Erden analoges Verhalten zu finden, wurde aber vollständig getäuscht. Es entsteht beim Vermischen der Lösungen dieser Base mit Schwefelsäure eine so geringe Wärmemenge, dass sie kaum 10 Procent der Neutralisationswärme der übrigen Basen beträgt. Die Wärmeentwickelung entspricht etwa derjenigen, welche man beim Vermischen zweier Salzlösungen, die ein Doppelsalz bilden können, zu beobachten pflegt. Ich dachte, es möchte sich das Verhalten der Base anders gegen die Wasserstoffsäuren herausstellen, und machte den Neutralisationsversuch mit Jodwasserstoffsäure, aber auch in diesem Falle war die Wärmeentwickelung sehr gering, noch geringer als bei dem Versuche mit Schwefelsäure; es ist dieses sehr bemerkenswerth, um so mehr, weil beim Zusatz von Jodwasserstoffsäure das Jodtriäthylstibin in reichlicher Menge auskrystallisirte. Das Triäthylstibinoxyd ist demnach ein Körper ganz anderer Art, als die genannten organischen Basen und darf streng genommen den organischen Basen nicht angereiht werden, denn ihm fehlt das Neutralisationsvermögen, und die Verbindungen, welche dieser Körper mit den Säurehydraten bildet, müssen vielleicht in die Gruppe der Doppelverbindungen, der Doppelsalze gestellt werden, wo auch wie hier die Glieder nur eine äusserst schwache Reaktion aufeinander ausüben.

Die hier errungenen Thatsachen scheinen mir ein so bedeutendes Interesse zu besitzen, dass es sich wohl lohnen wird, die Untersuchung auf eine grössere Anzahl von organischen Basen auszudehnen;

und ich werde es auch thun, wenn ich nach und nach die nöthigen Präparate in hinlänglicher Quantität dargestellt haben werde.

Wäre es zu frühzeitig, aus den vorliegenden Daten den Schluss zu ziehen, dass die Ammoniaklösung keine Lösung von Ammoniumhydrat sei, und dass ein gleiches mit den übrigen Ammoniakbasen der Fall sei; dass ferner nur die Ammoniumbasen und ihre Verbindungen als den anorganischen alkalischen Hydraten und deren Verbindungen analog zu betrachten seien, dass aber die Ammoniaksalze eine ganz andere Constitution besitzen, als diejenigen der Alkalien?

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, März 1871.

---

97. Friedrich Mohr: Ueber die Wärmewirkungen des Wassers bei Lösungen.

(Vorgelegt in der Sitzung von Hrn. C. A. Knop.)

Die einfachste Form einer chemischen Verbindung ist die Auflösung eines Salzes in Wasser. Die Alltäglichkeit der Erscheinung hat das Bedürfniss einer Erklärung nicht hervortreten lassen. Die dabei vorkommenden Wärmewirkungen sind mit grosser Sorgfalt untersucht und aufgezeichnet, allein es ist noch kein Gesichtspunkt gefunden worden, der diese Erscheinung im Zusammenhang mit andern oder mit den Lehren der Mechanik darstellte. Wir besitzen über die Wärmeerscheinungen bei Lösung von Salzen und das Gefrieren des Wassers aus Salzlösungen, sehr schätzbare Arbeiten von Rüdorff*), von Marignac**) und von Thomson, aber sie betreffen nur das Thatsächliche, und lassen uns keinen Blick in die Ursache thun. Ich unternehme es hier eine grosse Zahl dieser Erscheinungen auf die feststehenden Lehren der Mechanik zurückzuführen, unter Anwendung jener Sätze, die ich als eine mechanische Theorie der chemischen Affinität in meinem grösseren Werke aufgestellt habe.

Jede materielle Veränderung zweier Körper, die in Wechselwirkung kommen, ist eine chemische. Dies gilt so gut von der Verbrennung des Phosphors im Sauerstoffgas, als von der Auflösung des Kochsalzes in Wasser. Da keine Bewegung aus Nichts entstehen kann, also auch keine Wärme oder Kälte, so müssen die Verbindungsproducte, wenn bei der Verbindung Wärmeerscheinungen vorgekommen sind, in ihren Qualitäten die Folgen dieses Freiwerdens oder Verschwindens von Wärme zeigen. Diese Veränderungen zeigen sich nun in der Art, dass 1) wenn Wärme ausgetreten ist, das neue Product einen höheren Schmelzpunkt, Siedepunkt, geringere Flüchtigkeit besitzt als das Mittel der Componenten, 2) wenn Wärme eingetreten ist, d. h.

*) Pogg. Ann. 114, 63; 116, 55; 122, 337 und 136, 276.
**) Ann. Chem. Pharm. 155, 185.

wenn Kälte entstanden ist, dass das neue Product leichter schmelzbar, leichter vergasbar, schwerer gefrierbar ist als das Mittel der Componenten.

Diese Sätze sind allgemein für alle Verbrennungen mit Sauerstoff, Chlor etc. nachgewiesen. Da wir aber hier speciell von dem Wasser und seinen Wärmeerscheinungen sprechen, so können wir dieselben so ausdrücken: 1) Wenn Wasser bei seiner Verbindung mit Körpern eine erhöhte Temperatur des Gemenges bewirkt, so ist der Siedepunkt des Wassers gestiegen. 2) Wenn Wasser bei der Auflösung eines Körpers Kälte hervorbringt, so ist der Gefrierpunkt des Wassers gesunken.

In der Regel finden beide Wirkungen zugleich statt, und die am meisten betragende giebt den Ausschlag. Das Wasser steht in seiner Molecularbewegung in der Mitte zwischen Säuren und Alkalien oder Oxyden; es ist also different gegen beide, d. h. es verbindet sich mit ihnen unter lebhaften Affinitätsäusserungen, nämlich Wärmeentwickelung. In allen diesen Fällen nimmt die Flüchtigkeit des Wassers bedeutend ab, oder sein Siedepunkt steigt.

Hierhin gehören die Beispiele von Fällen, die ich bereits auf S. 159 angeführt habe. Nun nehmen wir den entgegengesetzten Fall. Kochsalz löst sich in Wasser unter Kälte. Hier sinkt der Gefrierpunkt des Wassers auf 21,3° unter Null, und dennoch friert bei stärkerer Kälte nur reines Wasser heraus. Es hat also das Wasser in der chemischen Verbindung mit Kochsalz die Qualität angenommen, erst bei —21,3° zu gefrieren, und dies beweist, dass Wärme als eine dauernde chemische Qualität von demselben aufgenommen ist. Um hier nun weiter zu gehen, müssen wir uns das vorhandene Material zurechtlegen, wozu die vortrefflichen Arbeiten von Rüdorff den meisten Stoff geben.

Die erste wichtige Thatsache ist die, dass wenn eine Salzlösung mehr und mehr abgekühlt wird, aus derselben reines Wasser herausgefriert, was wohl noch mit Salzlösung getränkt ist, aber hauptsächlich rein ist. Diese Thatsache ist durch die gründliche Prüfung von Rüdorff gegen die entgegengesetzten Behauptungen von Dufour siegreich behauptet worden. Die Methoden, wodurch der Gefrierpunkt des Wassers bei jedem Salzgehalt genau bestimmt wird, sind ebenfalls erst von Rüdorff (Pogg. 114, 68) ermittelt und festgesetzt worden. Es zeigt sich hier bei Salzen, welche wasserfrei krystallisiren, die Regelmässigkeit, dass der Gefrierpunkt proportional mit dem Salzgehalt sinkt. Wenn z. B. aus einer Kochsalzlösung von 1 pCt. Salzgehalt das Wasser bei —0,6° C. gefriert, so gefriert es bei 2 pCt. Gehalt bei $2 \times -0{,}6^0 = -1{,}2^0$. Für jedes fernere Procent sinkt der Gefrierpunkt um 0,6° bis etwa zu 14 pCt. Es geben also die gemessenen Kältegrade durch die Procente dividirt immer denselben Quotienten. Aehn-

lich verhalten sich Chlorkalium (per 1 pCt. — 0,45° C.), Salmiak (per 1 pCt. — 0,65° C.), salpetersaures Ammoniak (per 1 pCt. — 0,4° C.), Salpeter (— 0,25° C.), salpetersaures Natron (— 0,4° C.).

Diejenigen Salze, welche mit Wasser krystallisiren, geben nur dann einen constanten Quotienten, wenn man ihre Procente im wasserhaltigen Zustande einsetzt. So zeigt auch Kochsalz unter — 9° C., wenn man Procente wasserleeren Salzes berechnet, steigende Quotienten, die aber wieder constant werden, wenn man von dem Gefrierpunkte — 9° C. an, das mit 4 At. Wasser krystallisirende Salz, welches bekannt ist und eine andere Krystallform hat, einsetzt. Ebenso zeigt Chlorcalcium erst dann regelmässige Quotienten, wenn man es mit 6 Aq., Chlorbaryum mit 2 Aq. ansetzt. Es ist dies eine sehr elegante Entdeckung von Rüdorff, die bei der jetzigen Richtung der Chemie nicht die Anerkennung gefunden hat, welche sie verdient. Sie zeigt in bestimmter Weise, dass Salze, welche sich mit Krystallwasser verbinden, auch in der vollständigen Lösung diese Verbindung nicht fahren lassen, dass also in Wasser die hydratischen Verbindungen gelöst sind, wenigstens bei Temperaturen, die nicht weit von denen abstehen, wobei sich jene Verbindungen bilden können. Bei Kochsalz war wasserleeres Salz gelöst bei 9° unter Null; von da an war das Salz mit 4 At. Wasser in der Lösung.

In gleichem Sinne habe ich schon 1868 nachgewiesen, dass der Chromalaun sich mit seinen 24 At. Wasser im Wasser löst. Wenn man nämlich eine kalt gesättigte und violette Chromalaunlösung in eine enghalsige Flasche oder eine thermometerartige Röhre einfüllt, und den Stand der Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur aussen markirt, darauf aber die Flüssigkeit im Wasserbade auf 100° erhitzt, so zeigt sie nach dem Abkühlen auf die erste Temperatur ein grösseres Volum. Durch das Kochen wird die Chromalaunlösung grün, und es ist nun wasserleerer Alaun in Wasser gelöst. Das Wasser hatte in der Verbindung und in der kalten Lösung ein kleineres Volum als im freien Zustande, in welchen es durch das Kochen versetzt wurde.

Die Abkühlung bei Lösung wasserleerer Salze in Wasser erklärt sich also dadurch, dass das Wasser in dieser Verbindung Wärme als eine neue chemische Qualität, niederer Frierpunkt, aufgenommen hat, und dass das Salz aus dem festen in den flüssigen Zustand übergegangen ist. Die grösste Kälte tritt ein, wenn beide Körper, Salz und Wasser, aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen müssen, wenn man also Schnee und Salz mengt. Dass hierbei das Wasser einen niedrigeren Gefrierpunkt annehmen muss, ist klar, weil sonst der Schnee nicht schmelzen könnte. Die Kältemischungen sind eigentlich Schmelzungen ohne Wärmezufuhr. Da die Erkaltungen proportional den Mengen des gelösten Salzes sind, so muss die grösste Kälte ent-

stehen, wenn man Schnee und Salz in demjenigen Verhältniss nimmt, dass sie bei der entstehenden Temperatur eine gesättigte Lösung bilden. Ist mehr Salz vorhanden, als sich lösen kann, so wirkt es hindernd, weil es an der Kälte Theil nimmt, ohne dazu beigetragen zu haben; ist mehr Schnee vorhanden, so hätte noch Salz gelöst und mehr Kälte erzeugt werden können. Es folgt eben daraus, dass durch eine Kältemischung niemals das Wasser selbst gefrieren kann, weil es eben gefroren war, oder dass, wie schon Rüdorff festgestellt hat (Pogg. 114, 79), die Temperatur niemals unter den Gefrierpunkt des Wassers in der gesättigten Lösung wirken kann. Die gesättigte Lösung von 32 Kochsalz auf 100 Wasser gefriert, d. h. es friert Wasser heraus, bei — 21,3°, und das ist auch die Temperatur, welche 32 Kochsalzpulver und 100 Schnee hervorbringen.

Es lassen sich deshalb die Verhältnisse der günstigsten Kältemischungen durch Analyse der bei der tiefsten Temperatur noch gesättigten Salzlösungen bestimmen. Alle Salzlösungen lassen sich durch allmäliges Abkühlen unter die Temperatur des Gefrierpunktes des Wassers in denselben bringen, und die gesättigten gerade am leichtesten. Fügt man nun ein Körnchen Eis oder Schnee hinzu, so scheidet sich Eis aus, was man am Schwimmen erkennen kann; fügt man aber in diesem Falle einen Krystall desselben Salzes, z. B. Glaubersalz, hinzu, so scheidet sich Glaubersalz aus und kein Eis, was man am Niedersinken erkennt, und im Falle sich Eis und Glaubersalz zugleich ausscheiden, so trennen sie sich in der Flüssigkeit durch Schwimmen und zu Bodensinken.

Zu den Salzen, welche sich wasserleer lösen, gehören schwefelsaures Kali (per 1 pCt. Salz — 0,200° C.), schwefelsaures Natron (— 0,297°), Bromkalium (— 0,292°), Jodkalium (— 0,212°). Es sind auf dem Wege der Bestimmung des Gefrierpunktes von Rüdorff Verbindungen entdeckt worden, die noch gar nicht dargestellt werden konnten. Wägt man z. B. Manganchlorür mit 4 At. Wasser ab, so steigen die Quotienten beständig; berechnet man aber das Salz mit 12 At. Wasser, so kommen ganz gleiche Quotienten heraus. Es würde nun sehr gewagt sein, eine solche Verbindung aus diesem einen Falle erschliessen zu wollen, wenn nicht die Regelmässigkeit bei den wasserleeren Salzen und jenen, welche mit Wasser krystallisiren, so vielfach erprobt wäre, und man muss annehmen, dass in der Flüssigkeit sich wirklich bei niederen Temperaturen die Verbindung $MnCl, 12\,HO$*) vorfindet. Aus demselben Grunde wird auch für Bromnatrium und Jodnatrium die Verbindung mit 8 At. HO, für Kupferchlorid mit 12 At. HO, für Chlorkupferammonium mit 8 At. HO angenommen.

Noch auffallender ist, dass bei Salzsäure die Erniedrigung des

*) O = 8.

Gefrierpunktes des Wassers nicht proportional dem Gehalte an wasserfreier Salzsäure, sinkt, sondern nach dem Gehalte einer Verbindung von ClH, 12 HO; in gleicher Weise bei Schwefelsäure mit 10 HO, Salpetersäure 10 HO, Aetznatron 4 HO, Kali 5 HO u. s. w.

Die Auflösungen der Salze sind bekanntlich die am leichtesten vor sich gehenden chemischen Verbindungen, und doch finden dabei alle Gesetze der Mechanik statt, wie bei der intensivsten Verbrennung. Die blosse Lösung oder Aufhebung der Cohäsion verlangt einen Verbrauch von Bewegung, die am natürlichsten von der Wärme des Lösungsmittels genommen wird. Es ist dies eine innere Arbeit, und die natürliche Folge würde Temperaturerniedrigung sein. Arbeit selbst ist aber im physikalischen Sinne jeder Fall, wo eine Bewegung ihre Form verliert und in eine andere Form der Bewegung übergeht. Das findet hier statt. Die entstehende Kälte zeugt von einem Verbrauch von Bewegung oder Wärme, und das Aequivalent derselben ist eine neue Qualität des Lösungsmittels, welches nun nicht mehr bei 0° gefriert, sondern bei 12 bis 20° unter Null. Diese Qualität, welche eine neue chemische Eigenschaft ist, bleibt dauernd vorhanden, und kann nicht mehr als Wärme erkannt werden. Erkaltet man diese Lösung, so scheidet sich Eis ab, aber erst bei einer Temperatur, die niedriger ist, als die hervorgebrachte. Die neu erworbenen Qualitäten sind das Aequivalent der eingetretenen Wärmeerscheinung. Wir müssen also annehmen, dass das Wasser durch seine Verbindung mit dem Salze die Eigenschaft angenommen hat, bei einer niederen Temperatur zu gefrieren. Gefrieren selbst ist aber wieder eine innere Arbeit, nämlich Austreten der chemischen Bewegung in Gestalt von Wärme, und wir haben hier Gelegenheit den laxen Begriff der sogenannten latenten Wärme zu beleuchten. Da die Wärme nur dann als solche anzusehen ist, wenn sie die Erscheinungen der Wärme zeigt, so können wir die latente nicht als Wärme betrachten. Ohne diesen Unterschied könnte man jedes gehobene Gewicht, jedes Loth Schiesspulver, jede comprimirte Luft oder gespannte Feder als latente Wärme bezeichnen.

Da jeder elektrische Strom, jeder Lichtstrahl, jede gehemmte Massenbewegung in gemeine Wärme übergeht, so würden wir diese Erscheinungen, so wie einen bewegten Eisenbahnzug, ebenfalls als latente Wärme ansehen dürfen. Da jede Art von Bewegung latent wird, wenn sie in eine andere Form der Bewegung übergeht, so lassen wir den Begriff der latenten Wärme gänzlich fallen. Alle Fälle der latenten Wärme sind solche, wo gemeine Wärme in eine dauernde chemische Qualität übergeht.

Der Grund, warum beim Vermischen eines Salzes mit Schnee die Temperatur dieser Mischung unter die mittlere Temperatur der angewandten Substanzen sinkt, wird allgemein, und auch von Rüdorff

(Pogg. 122, 338) in der Veränderung des Aggregatzustandes gesucht. Es ist dies ganz entschieden ein sehr bedeutender Grund, allein, wie schon oben bemerkt wurde, nicht der einzige. Es wurden Fälle angeführt, wo trotz der Verflüssigung zweier Körper (SO_3 und Schnee) eine hohe Temperatur erregt wurde, und es kommen noch andere Fälle vor, wo eine Temperaturerniedrigung stattfindet, ohne dass ein Aggregatzustand geändert wird.

Die sogenannte moderne Chemie hat sich in einer eigenthümlichen Weise an dem Wasser versündigt, indem sie es einfach in allen Hydraten gestrichen und seine Bestandtheile unter jene des Oxyds oder der Säure vertheilt hat. Für dies Verfahren hat sie keine Gründe angeführt und kann auch keine anführen. Sie hat keine von all' den Wärmeerscheinungen erklärt, und ihre Hypothesen bedürfen noch sehr der Erklärung um verstanden zu werden. Mit einem unberechtigten Schematismus schneidet sie alle chemischen Verbindungen nach 3 willkürlichen Schablonen zu, und was darein nicht passen will, wird gereckt oder gestaucht. Das Wasser ist selbst eine dieser Schablonen, und dennoch ist es aus dem Kalkhydrat, dem Schwefelsäurehydrat etc. verschwunden.

Ich habe schon früher in diesen Berichten (S. 156) nachgewiesen, dass alle organischen Körper, welche Wasser fertig gebildet enthalten, und aus denen man es durch ein Oxyd austreiben kann, von den isomeren Verbindungen, die kein Wasser enthalten, sich dadurch unterscheiden, dass die ersten, die Hydrate, 1) einen kleineren Brechungsindex, 2) ein höheres specifisches Gewicht, 3) einen höheren Siedepunkt, 4) eine geringere Verbrennungswärme haben.

Eine solche Uebereinstimmung bei einem halben Dutzend Paar von Isomeren kann nicht zufällig sein, sondern muss einen inneren Grund haben, und dieser ist kein anderer, als dass in ihnen fertig gebildetes Wasser enthalten ist, welches als eine innigere Verbindung insbesondere den Mangel an Verbrennungswärme erklärt. In der vorliegenden Darstellung habe ich nun die Bedingungen auseinander gesetzt, unter welchen das Wasser seine natürlichen Eigenschaften (Gefrier- und Siedepunkt) so wesentlich verändert, dass man es in manchen Fällen nicht mehr als solches erkennt, wie im Kalihydrat, Kalkhydrat etc. Da aber hier auch jedesmal der mechanische Grund beigebracht ist, und derselbe genau mit den veränderten Qualitäten des Productes stimmt, so lässt sich die Sache nicht mehr mit einem Achselzucken abweisen.

Ich lege den Chemikern folgende Erscheinung zur Erklärung vor.

Wenn man 100 Grm. gesättigter Kochsalzlösung von 26 pCt. Gehalt mit 100 Grm. Wasser von derselben Temperatur mischt, so sinkt die Temperatur des Gemenges um 0,87° C. Das neue Gemenge

enthält nur 13 pCt. Kochsalz. Das Kochsalz ist hier gelöst gewesen und bleibt gelöst, das Wasser ist flüssig und bleibt flüssig, und dennoch ein Verlust von Wärme.

Alle Versuche, die gemacht worden sind, die Verbindungswärme von Säuren und Alkalien zu bestimmen, führten zu gemischten Erscheinungen. Einmal gleicht sich die Molecularbewegung der Säure (grosse und wenige Schwingungen) gegen die Molecularbewegung des Alkalis (kleine und viele Schwingungen) aus, und dies giebt unter allen Umständen Wärme; sodann löst sich das entstandene Salz im Wasser und verändert dessen natürliche Eigenschaften, und daraus kann Wärme oder Kälte entstehen. Es müssen also die Sättigungswärmemengen von Säure und Alkali ganz verschiedene Grössen darstellen, je nachdem dies in concentrirter Lösung oder verdünnter geschieht. Das ist in der That auch der Fall. Es kann sich die Erscheinung sogar umkehren.

Marignac (Ann. Chem. Pharm. 155, 200) findet die „sonderbare Thatsache", dass für eine Mischung von Schwefelsäure und salpetersaurem Natron bei ungleichen Concentrationen sogar eine Umkehrung der Wärmewirkung statt findet, nämlich bei concentrirten Flüssigkeiten tritt Wärme auf, bei verdünnten Kälte. Im ersten Fall ist der Siedepunkt des Wassers stark gestiegen, im letzteren der Gefrierpunkt bedeutender gesunken. So ist denn auch Marignac bei der grossen Menge von Thatsachen ganz in Verzweiflung um eine Erklärung. — S. 193 sagt er: „Ich weiss nicht, als auf welcher Ursache beruhend man diese sonderbare Erscheinung bei der Schwefelsäure ansehen kann." Dann wieder: „Man begegnet Körpern, für welche die Verdünnung ganz andere Wirkungen und zwar solche hervorbringt, welche in dem Maasse, wie die Menge des Wassers zunimmt, grösser werden." Alle diese Verlegenheiten kommen daher, dass er keine Rücksicht auf die neuen Eigenschaften des Produktes hat.

Marignac beobachtete, dass Schwefelsäurehydrat und saures schwefelsaures Natron in bereits mit Wasser verdünntem Zustande mit fernerem Wasser immer noch Wärme entwickle, während die Kälfewirkungen von Salzlösungen mit Wasser mit der Verdünnung abnehmen. Für die Schwefelsäure erklärt er keinen Grund zu kennen, dagegen für das doppelt schwefelsaure Natron glaubt er ihn darin zu finden, dass sich dasselbe durch Wasser zersetze, und weil „die Bildung dieser zweifach schwefelsauren Verbindungen unter beträchtlicher Wärmeabsorption stattfinde, ihre Zerlegung durch Wasser wiederum eine Wärmeentwickelung veranlasse." Diese Erklärung ist aber falsch, denn wasserleeres schwefelsaures Natron mit Schwefelsäurehydrat gemengt giebt eine grosse Menge Wärme aus, die bis über den Siedepunkt des Wassers steigt. Dies ist auch

nothwendig, weil die Schwefelsäure im Bisulfat an Flüchtigkeit verloren hat, also Wärme ausgegeben haben muss. Wenn nun durch Wasser das Salz zersetzt wird, so wirkt das zweite Atom Schwefelsäure, wie freie, welche durch Erhöhung des Siedepunktes des Wassers Wärme frei machen muss.

Ich komme nun auf das obige Problem mit der verdünnten Kochsalzlösung zurück.

Die gesättigte Kochsalzlösung von 26 pCt. hat einen Gefrierpunkt des Wassers von — 21,3° C., jene von 13 pCt. bei — 7,8°; durch die Verdünnung mit 100 Grm. Wasser ist der Gefrierpunkt der 72 pCt. Wasser in der Kochsalzlösung um 21,3 — 7,8 = 13,5° gestiegen, also dadurch Wärme frei geworden, die vielleicht durch 74 × 13,5 = 998 vorgestellt werden kann; dagegen steht der Gefrierpunkt des sämmtlichen Wassers von 174 Grm. jetzt bei — 7,8°, wird also im entgegengesetzten Sinne durch die Zahl 174 × 7,8 = 1357,2 ausgedrückt. Es folgt also daraus, dass im Ganzen die Kältewirkung vorherrscht. Da die Temperatur der gemengten Flüssigkeiten von 200 Grm. um 0,87° C. gesunken war, so sind 200 × 0,87 = 174 W.E. scheinbar verschwunden (latent geworden), sind aber als niedriger Gefrierpunkt in das Wasser eingetreten. Es ist also eine materielle Veränderung eines Stoffes nie ohne Verbrauch oder Entwicklung von lebendiger Kraft in Gestalt von Wärme möglich.

Verdünnt man 100 Grm. gesättigter Kochsalzlösung mit 131 Grm. Wasser, so sinkt die Temperatur um 1,12° C., es sind also 231 × 1,12 = 258,72 W.E. verschwunden. Der Gehalt der verdünnten Lösung ist jetzt $\frac{26}{231}$ = 11,25 pCt. und deren Gefrierpunkt — 6,75° C. Es ist also der Gefrierpunkt der 74 pCt. Wasser um 14,55° gestiegen, welches durch 1076,7 ausgedrückt ist, dagegen die ganze Menge von 74 × 131 = 205 Grm. um 6,75 gesunken, was durch 1383,75 ausgedrückt ist, folglich ebenfalls die Wärmeabnahme überwiegend. Für den letzten Fall ist auch die Veränderung des Siedepunktes berücksichtigt worden.

Löst man 26 Kochsalz in 74 Wasser auf, so fällt die Temperatur um 2,5°. Der Gefrierpunkt ist jetzt um 21,3° gesunken, dagegen der Siedepunkt um 7,4° gestiegen. Darin liegt wohl der Grund, dass die Lösungskälte nicht mehr beträgt. Verdünnt man nun mit 100 Wasser, so sinkt der Siedepunkt von 107,4° auf 102,1°, was einer Aufnahme von Wärme gleichsteht, dagegen steigt der Siedepunkt des zugesetzten Wassers um 2,1°. Alle diese 4 Veränderungen gehen in gleicher Zeit vor sich und das Resultat ist die Differenz aller.

Es wird wohl kein Chemiker leugnen, dass in einer Kochsalzlösung alles Wasser als solches darin enthalten sei, und dennoch sind seine Eigenschaften wesentlich verändert. Es gefriert erst bei

— 21,3° C. und siedet bei 107,4° C. Seine Flüssigkeitsskala (vom Gefrier- bis zum Siedepunkt) umfasst jetzt 128,7° C., während sie früher nur 100° umfasste. Warum sollte nun das Wasser mit veränderten Eigenschaften nicht ebenfalls im Schwefelsäurehydrat, im Eisessig, im Kalk- und Kalihydrat als solches vorhanden sein? Im Kalkhydrat ist das Wasser nicht flüchtig, weil bei der Verbindung viel Wärme frei wurde. Führt man von aussen noch etwas Wärme mehr hinzu, so wird es wieder flüchtig und nimmt die Eigenschaften des reinen Wassers wieder an.

Die grösste Kälte entsteht, wenn gepulverte Salze mit trocknem Schnee in dem Verhältnisse gemischt werden, dass sie eine bei der entstehenden Temperatur gesättigte Lösung bilden. Die durch Salz und Wasser unter gleichen Verhältnissen entstehende Abkühlung geht im Allgemeinen denselben Gang, wie die mit Schnee hervorgebrachte.

Namen des Salzes.	Menge des Salzes auf 100 Schnee	Abkühlung auf	Temperaturabnahme bei 100 Wasser statt Schnee
Schwefelsaures Kali	10	— 1,9° C.	3,0° C.
Kryst. kohlens. Natron	20	— 2	9,1
Salpeter	13	— 2,85	10,2
Chlorkalium	30	— 10,9	12,6
Salmiak	25	— 15,4	18,4
Salpeters. Ammon	45	— 16,75	27,2
Salpeters. Natron	50	— 17,75	18,5
Chlornatrium, kryst.	33	— 21,3	2,5
Kryst. phosphors. Natron		— 0,45	3,7
Kryst. schwefels. Natron		— 1,15	6,8

Im Allgemeinen laufen die Columnen mit Schnee und Wasser parallel, nur macht Kochsalz eine noch nicht vollständig zu deutende Ausnahme. Die Abkühlung, welche kryst. Glaubersalz mit Salzsäure giebt, erklärt sich leicht durch die Bildung des wasserleeren Salzes Chlornatrium, welches durch theilweise Zersetzung entsteht. Das Krystallwasser des Glaubersalzes geht aus den festen in den flüssigen Zustand über und zugleich sinkt sein Gefrierpunkt. Eine kleine Menge Wasser erniedrigt den Schmelzpunkt der festen Carbolsäure, und es findet auch Temperaturerniedrigung statt. Essigsäurehydrat schmilzt erst bei + 16° C.; eine kleine Menge Wasser erniedrigt den Gefrierpunkt des Hydrates, so dass sie selbst nahe an 0° nicht mehr erstarrt. Die Verbindung geht unter starker Temperaturabnahme vor sich. Nimmt man noch dazu die andern Fälle, dass Kalium und Natrium sich zu einer bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Verbin-

dung vereinigen, dass Phosphor durch kleine Mengen Schwefelkohlenstoff ebenfalls unter Temperaturabnahme eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes zeigt, so tritt es als allgemeine Thatsache hervor, dass die Abnahme des Gefrierpunktes überall mit Verschwinden von Wärme verbunden ist, die als chemische Qualität keine Wärme mehr, aber immer noch lebendige Kraft ist.

Es folgt nun ferner daraus, dass sämmtliche Hydrate mit ihrem Wassergehalt als darin vorhandenem Bestandtheil wieder herzustellen sind; und dass die moderne Chemie, wenn sie obige Erscheinungen nicht erklären kann, auch keine Formeln aufstellen soll, die nichts bedeuten und ebensoviele Irrthümer sind. Weder die Allgemeinheit noch die Verjährung eines Irrthums kann eine Wahrheit begründen. Uebrigens ist diejenige Chemie, welche die allgemeinen Sätze der Mechanik und insbesondere jenen von der Erhaltung der Kraft anwendet, noch neuer, als die moderne, und hat den Vorzug, dass sie nichts von Mode aus jenem Lande an sich trägt, welches die Chemie für eine wesentlich (essentiellement) nationale Wissenschaft hält.

---

98. M. Ascher und Victor Meyer: Zur Geschichte der Benzolsulfosäure.

(Vorgetragen von Herrn V. Meyer.)

Neber der enormen Zahl chemischer Thatsachen, welche mit Kekulé's Theorie der aromatischen Verbindungen, zumal der Gleichwerthigkeit der 6 Wasserstoffatome im Benzol, in Einklang stehen, existirt bekanntlich eine geringe Anzahl von Beobachtungen, welche dieser Theorie zu widersprechen scheinen.

Was zunächst die isomeren Pentachlorbenzole von Jungfleisch und Otto anbelangt, so ist denselben mit Recht ein Einfluss auf die theoretischen Anschauungen über das Benzol seitens der Mehrzahl der Chemiker nicht zuerkanntworden. Seit Fittig*) durch Nitriren eines Gemisches von 1,3 Xylol und 1,4 Xylol ein völlig reines, konstant bei 129° 5 C. schmelzendes Trinitroxylol erhalten hat, welches er als eine Verbindung von Trinitro 1,3 Xylol und Trinitro 1,4 Xylol erkannte und welches er endlich durch Krystallisirenlassen eines Gemisches von reinem Trinitro 1,3- und Trinitro 1,4 Xylol künstlich erhielt, wird Niemand bezweifeln, dass bei den Pentachlorbenzolen zu ähnlichen Erscheinungen sehr wohl Gelegenheit geboten ist. Es ist kein Grund, warum nicht, ebenso wie die nitrirten Xylole, so auch mehrere Moleküle Pentachlorbenzol, oder auch 1 Mole-

*) Ann. Chem. Pharm. 153, S. 276.

kül Tetra- mit 1 Molekül Hexachlorbenzol etc. zusammenkrystallisiren sollen. Man wird daher an die Existenz von 2 wirklich isomeren Pentachlorbenzolen nicht eher glauben müssen, als bis die Molekulargrösse derselben festgestellt und die Verschiedenheit der beiden Verbindungen auch in ihren Derivaten wiedergefunden ist. Wie das complexe Trinitroxylol Fittig's durch Reduktion der Nitrogruppen in seine Componenten gespalten wird, so dürfte auch durch das Studium der Umsetzungsprodukte über die Natur der Pentachlorbenzole eine bestimmte Aufklärung erhalten werden.

Sieht man von den äusserst unbestimmten Angaben Socoloff's*) über die Existenz von nicht weniger als 3 isomeren Monochlorbenzolen ab, über welche Hr. v. Richter in seiner Petersburger Correspondenz vom 28. Februar 1870 berichtet, so sind es besonders die Angaben von Schmitt**) über eine isomere Benzolsulfosäure, welche in dieser Beziehung Interesse erregen müssen.

Bei Gelegenheit seiner schönen Untersuchungen über die Sulfanilsäure $\left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right.\right)$ hat bekanntlich Schmitt das derselben zugehörige Diazoderivat,

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}SO_3\\N\equiv N\end{matrix}\right.$$

dargestellt. Durch Erhitzen dieser Verbindung mit absolutem Alkohol unter Druck erhielt er aus derselben Benzolsulfosäure, nach der Gleichung:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}SO_3\\N\equiv N\end{matrix}\right. + C_2H_6O = C_2H_4O + N_2 + C_6H_5SO_3H.$$

Die so gewonnene Benzolsulfosäure wurde von Schmitt auf Grund gewisser Verschiedenheiten mit der gewöhnlichen Benzolsulfosäure für isomer aber nicht identisch gehalten.

Die Untersuchung Schmitt's ist zu einer Zeit ausgeführt worden, wo die theoretischen Anschauungen die Existenz einer isomeren Benzolsulfosäure keineswegs auffällig erscheinen liessen; die der Benzoesäure isomere Salylsäure war noch eine in der Wissenschaft anerkannte Grösse, und es kann daher nicht sehr Wunder nehmen, dass Schmitt die gewonnene Säure nicht eingehenderen Untersuchungen unterwarf, sondern die isomere Säure $C_6H_5SO_3H$ gefunden zu haben meinte, welche sich zu der gewöhnlichen Benzolsulfosäure verhalte, wie die Salylsäure zur Benzoesäure. Da indessen die Existenz einer solchen Säure Anschauungen aufs Tiefste berühren würde, welche uns heut zu Tage völlig in Fleisch und Blut übergegangen sind, so haben wir es für wichtig gehalten, die Schmitt'sche Benzolsulfosäure einer

*) Diese Berichte 1870 S. 201.
**) Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 120 S. 152.

genauen, vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen, um ihr Verhältniss zu der gewöhnlichen, aus Benzol gewonnenen Säure fest zu stellen. Die Untersuchung hat, wie zu erwarten war, die völlige Identität beider Verbindungen bewiesen.

Zur Darstellung der Schmitt'schen Benzolsulfosäure stellten wir zunächst die Diazoverbindung

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} SO_3 \\ N \equiv N \end{matrix} \right.$$

nach Schmitt's Vorschrift durch Behandlung von fein gepulverter Sulfanilsäure mit salpetriger Säure unter Alkohol dar. Ungefähr 20 Grm. der Diazoverbindung wurden dann in einem geräumigen, sehr dickwandigen Bunsenschen Filtrirkolben, der durch Vermittelung eines aufsteigenden Kühlers mit einer bis etwa 350 Mm. unter Quecksilber tauchenden Röhre verbunden war, mit absolutem Alkohol im Wasserbade erhitzt. Die Ausbeute ist sehr befriedigend; jedoch haftet der Säure eine tiefbraune Färbung an, welche nur sehr schwierig zu entfernen ist.

Da die freie Benzolsulfosäure sowie die meisten ihrer Salze wegen ihrer grossen Löslichkeit zum Vergleiche nicht besonders geeignet erschienen, so haben wir uns zu diesem Zwecke der folgenden Derivate bedient, welche daneben aus gewöhnlicher Benzolsulfosäure dargestellt und direkt verglichen wurden:

Kaliumsalz: $C_6H_5SO_3K$. Die wie oben angegeben dargestellte Säure wurde in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, eingedampft und der Rückstand wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Das so gewonnene Salz glich in jeder Beziehung dem gewöhnlichen. Beim Erkalten der heiss gesättigten alkoholischen Lösung schied es sich in voluminösen Flocken ab, die beim längeren Verweilen in der Mutterlauge krystallinisch wurden. Genau dasselbe Verhalten zeigte das Kaliumsalz der gewöhnlichen Säure.

Bei langsamem Krystallisiren aus kalter alkoholischer Lösung bildet es feine, dicht verwachsene Nadeln, die dem unter gleichen Bedingungen krystallisirten (gewöhnlichen) benzolsulfosauren Kalium genau glichen.

Das Chlorid: $C_6H_5SO_2Cl$ wurde aus dem Kaliumsalz durch Zusammenreiben mit Phosphorsuperchlorid erhalten. Es bildet ein schweres Oel von dem stechenden, eigenthümlichen Geruche des gewöhnlichen Benzolsulfochlorids. Wie dieses, wird es von kaltem Wasser nicht und selbst von siedendem kaum merklich angegriffen. Mit kohlensaurem Ammoniak zusammengerieben, liefert es mit Leichtigkeit:

Das Amid: $C_6H_5SO_2NH_2$. Diese Verbindung, welche wir mit gewöhnlichem Benzolsulfamid genau verglichen, ist besonders geeignet, die völlige Identität der beiden Säuren hervortreten zu lassen. Das-

selbe bildete ein braunes Pulver, das durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle leicht völlig weiss erhalten wird. Aus heissem Wasser sowohl wie aus Alkohol krystallisirte es genau in den Formen des normalen Benzolsulfamids: aus Wasser in Nadeln, aus heissem Alkohol in Blättchen. Sein Schmelzpunkt lag bei 147—148° C. Nach nochmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol wurde er unverändert genau bei derselben Temperatur gefunden; gewöhnliches Benzolsulfamid, aus Alkohol krystallisirt, zeigte, an demselben Thermometer gleichzeitig erhitzt, genau denselben Schmelzpunkt 147—148° C.

Das Anilid $C_6H_5SO_2N\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}$ entsteht leicht durch Einwirkung von Anilin auf das Chlorid; es löste sich in Alkohol und in Aether, nicht in Wasser. Durch Krystallisation aus Alkohol erhielten wir es in breiten wohl ausgebildeten prismatischen Krystallen. Diese Eigenschaften stimmen vollkommen mit den Angaben der Lehrbücher, über das gewöhnliche Benzolsulfanilid, nach welchen diese Verbindung „grosse wohl ausgebildete Prismen bildet, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether lösen.*)"

Um endlich jeden Zweifel an der Identität der Säure mit der bekannten Benzolsulfosäure zu verscheuchen, haben wir die Löslichkeit der aus beiden Säuren dargestellten Benzolsulfamide in Wasser bestimmt.

17,587 Grm. einer bei 16° C. gesättigten wässrigen Lösung von gewöhnlichem Benzolsulfamid hinterliessen beim Eindampfen 0,0758 Grm. reines Amid.

22,435 Grm. einer bei 16° C. gesättigten wässrigen Lösung von aus Schmitt'scher Säure gewonnenem Benzolsulfamid hinterliessen beim Eindampfen 0,0956 Grm. reines Amid.

Hiernach lösen 1000 Theile Wasser bei 16° C:

Gewöhnliches Benzolsulfamid:	Aus der Schmitt'schen Säure gewonnenes Benzolsulfamid:
4,3	4,3

Alle angeführten Thatsachen beweisen somit die Identität auf das Unzweideutigste. Die abweichenden Eigenschaften, welche Schmitt veranlassten, die Säuren für verschieden zu halten, die geringere Beständigkeit, Mangel an Krystallisirbarkeit etc., welche er bei seiner Säure beobachtete, beruhen ohne Zweifel darauf, dass Schmitt die Säure nicht in ganz reinem Zustande in Händen hatte. Offenbar hat die hartnäckig anhaftende braune Färbung, welche man so häufig bei Zersetzung von Diazoverbindungen beobachtet, die Krystallisationsfähigkeit der Säure und ihrer Salze beeinträchtigt.

*) Kekulé, organ. Chemie, III. 201.

99. K. Vierordt: Ueber die Anwendung des Spectral-Apparates zur quantitativen Bestimmung von Farbstoffen.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Bei den bisher gebräuchlichen Spectral-Apparaten ist die Eintrittsspalte für das Licht von zwei Platten begrenzt: einer festen und einer beweglichen. Für den vorstehenden Zweck wird die bewegliche Platte in zwei Hälften getheilt: eine obere und eine untere. Jede dieser Platten ist mit einer feinen Mikrometerschraube versehen, deren graduirte Trommel die Breite der Eintrittsspalte genau abzulesen gestattet. Sind die beiden Spalthälften, die obere und untere, genau gleich weit, so zeigt die obere und untere Hälfte des spectralen Sehfeldes in jedem Einzelbezirk genau dieselbe Lichtstärke. Wird aber vor die obere Eintrittsspalte ein diaphanes farbiges Medium gebracht, z. B. ein farbiges Glas, eine dünne Lamelle eines farbigen Körpers, ein gefärbtes organisches Gewebe, oder endlich, in einem kleinen Glaströgchen mit planparallelen Wandungen, eine Lösung irgend einer gefärbten Substanz oder die farblose Lösung eines stark fluorescirenden Körpers, so ist das Spectrum in zwei übereinander liegende Hälften von verschiedenen Lichtstärken getheilt: in das reine Spectrum der angewandten Lichtquelle, erzeugt durch die freigebliebene Spalthälfte und in das durch den vorgelegten farbigen Körper modificirte Spectrum.

Ich erwähne noch einiger anderen, von mir am Spectral-Apparat angebrachten Nebeneinrichtungen, die ich auch für anderweitige spectralanalytische Zwecke als den in Rede stehenden, empfehlen kann; namentlich einer Vorrichtung im Ocular des Beobachtungsfernrohres, welche gestattet, sämmtliche Bezirke des Spectrums abzublenden, mit Ausnahme desjenigen, den man gerade untersucht. Diese Vorrichtung erlaubt, sehr lichtschwache farbige Linien der Spectren chemischer Elemente noch mit grosser Deutlichkeit beobachten zu können. Wegen des Näheren verweise ich auf meine (bei Laupp in Tübingen) soeben erschienene Schrift über die „Anwendung des Spectral-Apparates zur Messung und Vergleichung der Stärke des farbigen Lichtes", in welcher die Spectren des Sonnenlichtes und verschiedener irdischen Lichtquellen von Stelle zu Stelle photometrisch untersucht und ausserdem Messungen der Lichtstärke der hellen Linien der Spectren einiger chemischen Elemente mitgetheilt werden.

Die nächste Aufgabe bei der quantitativen Bestimmung farbiger Körper auf spectralanalytischem Wege — eine Aufgabe, die man sich bisher in den chemischen Laboratorien bekanntlich noch nicht gestellt hat — besteht nun darin, in irgend welcher Region des Spectrums (während die übrigen Bezirke in der angegebenen Weise abgeblendet sind) die Absorption des Lichtes durch den vor die eine Spalthälfte gebrachten diaphanen Körper zu messen. Dies geschieht sehr ein-

fach dadurch, dass die freigebliebene Eintrittsspalte mittelst der entsprechenden Mikrometerschraube so lange verschmälert wird, bis die Lichtstärke in der oberen und unteren Hälfte der untersuchten Spectralregion vollständig gleich ist. Ist die Lichtabsorption in dem untersuchten Spectralbezirke sehr stark, so wird die freie Spalthälfte zunächst durch ein Rauchglas von bekannter verdunkelnder Kraft verlegt und sodann die völlige Gleichheit der Lichtstärken durch Veränderung der Spaltweite hervorgebracht.

Die Gleichheit der Lichtstärke in beiden übereinanderliegenden Hälften des Spectrums ist sehr schnell hergestellt und damit die, nach der Durchstrahlung des vor die Spalte gebrachten gefärbten Körpers noch übrig bleibende Lichtstärke, in Procenten der ursprünglichen Lichtstärke, unmittelbar gefunden. Bei gewissen Untersuchungen ist auch die Messung des photometrischen Werthes der untersuchten Spectralregion wünschenswerth; dieselbe geschieht nach dem, in meiner oben angeführten Schrift geschilderten Verfahren.

Da das Auge bekanntlich sehr geringe Differenzen der Stärke des gleichfarbigen Lichtes zu unterscheiden vermag, so bietet die Methode alle Garantien einer genau objectiven Messung. Dieselbe gewährt somit zunächst ein einfaches Mittel, um die Absorption des Lichtes durch farbige Körper in sämmtlichen Regionen des Spectrums messen zu können; sie ist aber auch geeignet zur Bestimmung des Gehaltes jedweder Farbstofflösung.

Ueber die Definitionen des Lichtabsorptionscoëfficienten sowie des Exstinctionscoëfficienten (E) einer Lösung, ferner des Lichtabsorptionscoëfficienten (A) des gelösten activen absorbirenden Körpers sei noch Folgendes zugefügt: der erste und dritte dieser Coëfficienten entspricht den längst üblichen Definirungen, während der Exstinctionscoëfficient in dem bekannten, von Bunsen (in dessen photochemischen Untersuchungen) eingeführten Wortsinn genommen wird.

Es liess sich ein gesetzliches Verhältniss zwischen den Exstinctionscoëfficienten (E) und den Concentrationen (C) der verschieden concentrirten Lösungen einer und derselben farbigen Substanz von vornherein erwarten; $\frac{C}{E}$ ist in der That nichts anderes als der, den älteren Definirungen entsprechende Absorptionscoëfficient (A) der gelösten Substanz.

Hat man also auch nur für eine einzige, beliebig auszuwählende Stelle des Spectrums den Absorptionscoëfficienten der farbigen Substanz, d. h. den Werth $\frac{C}{E}$, also den Exstinctionscoëfficienten einer einzigen ihrer Lösungen von vorher bekannter Concentration bestimmt, so kann man jede unbekannte Concentration C derselben Lösung finden nach der Formel $C = A \cdot E$, d. h. einfach durch Multi-

plication des ein- für allemal bestimmten Absorptionscoëfficienten der Substanz mit dem, am Spectral-Apparat zu messenden Exstinctionscoëfficienten der zu untersuchenden Lösung. Der Exstinctionscoëfficient ist der negative Logarithmus der Lichtstärke, welche noch übrig bleibt, nach der Durchstrahlung einer Schicht des absorbirenden Mediums von 1 Centimeter Dicke.

Wegen des Näheren verweise ich auf eine Schrift „über die Anwendung des Spectral-Apparats zur quantitativen chemischen Analyse", welche in einigen Monaten (bei Laupp in Tübingen) erscheinen wird.

---

100. Franz Reim: Ueber das Hämatoxylin.

(Eingegangen am 2. April.)

Die Untersuchungen über das Hämatoxylin, welche wir besitzen,*) haben bisher nur die empirische Formel dieser in mancher Beziehung interessanten Verbindung festzustellen vermocht. Es hat sich die Vermuthung Gerhardt's bestätigt, dass sie für das bei 130° C. getrocknete Präparat $C_{16}H_{14}O_6$ sei. Für das durch Oxydation in alkalischer Lösung daraus entstehende Hämateïn, einen dunkel braunrothen Körper, folgt dann $C_{16}H_{12}O_6$. Eine nähere Gliederung dieser hohen Formeln ist noch nicht versucht worden, die gekannten Zersetzungsproducte sind dazu nicht charakteristisch genug.

Das Hämatoxylin ist zuckerartig süss.

Es liefert mit Oxydationsmitteln fast nur Oxalsäure.

Es lässt sich nicht nitriren.

Mit Chlor und Brom giebt es keine brauchbaren Substitutionsprodukte, wenigstens sind sie aus den braunroth gefärbten, harzigen Massen, die man erhält, nicht rein zu gewinnen.

Es nimmt keinen Wasserstoff auf, wenn man es mit Natriumamalgam oder Zink und Schwefelsäure behandelt.

Von fünffach Chlorphosphor wird es, wie ich fand, zwar unter Bildung von Phosphoroxychlorid angegriffen, allein die Reaction geht weiter, als bis zur Entstehung eines Chlorides; aus der braunen Masse, die man erhält, lässt sich weder durch Destillation, noch durch Behandlung mit Aether eine reine Verbindung gewinnen.

Bei Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure bilden sich nur amorphe, harzige, keine krystallisirbaren Produkte.

Die Empfindlichkeit des Hämatoxylins gegen Alkalien, mit denen so schön gefärbte, violette Lösungen entstehen, ist bekannt. Mit

*) Erdmann, Journ. f. pr. Chemie. XXV. 193, LXXV. 218.
Hesse, Annalen d. Chemie. CIX. 332.

Ammoniak erhält man Erdmann's Hämatein. Bei längerer Einwirkung entstehen humöse Substanzen.

Bei der Erhitzung mit Zinkstaub erhielt ich zwar einen krystallisirbaren Körper, der in einer öligen Flüssigkeit suspendirt war, allein seine Menge war höchst unbedeutend und ganz unzureichend zu näheren Untersuchungen. In Form uncondensirbarer, dicker Dämpfe zersetzte sich der grösste Theil.

Versuche, durch Jod oder Bromwasserstoff sauerstoffärmere Verbindungen zu erhalten, scheiterten gleichfalls. Immer langt man wieder bei dunkelbraunen, schmierigen oder harzigen Produkten an, die jeder Reinigung unzugänglich sind.

Nur drei Reactionen fand ich, durch welche reine Verbindungen entstehen, und die wenigstens zwei Fragen zu lösen erlauben: die nach der Anzahl der im Hämatoxylin vorhandenen Hydroxylgruppen, und die nach der Klasse von Verbindungen, in welche gehörig man sich das Hämatoxylin zu denken hat.*)

I. Chloracetyl greift das Hämatoxylin unter Bildung von Salzsäure leicht an, und wenn die Reaction zu Ende ist, und man alles Flüchtige auf dem Wasserbade verjagt hat, behält man eine schwach gelb gefärbte syrupartige Masse zurück. Trägt man diese in Wasser ein, so entsteht eine milchweisse Trübung, und es scheiden sich weissgefärbte, käsige Flocken ab, welche sich nach einiger Zeit zu Boden setzen. Man bringt die vollkommen ausgefällte Masse rasch auf ein Filter, wäscht gut aus und löst sie in Alkohol oder Essigsäure unter Anwendung gelinder Wärme. Die concentrirten Lösungen erstarren beim Erkalten rasch zu einem Brei äusserst feiner, zarter, seideglänzender Krystallbüschel, welche zwischen Fliesspapier abgepresst werden können und sich in diesem Zustande ohne merkliche Veränderung aufbewahren lassen.

Alle hier angegebenen Operationen müssen so rasch wie möglich nach einander ausgeführt werden, da die Verbindung im feuchten Zustande in Berührung mit der Luft einer raschen Verfärbung unterliegt.

Die lufttrockenen Krystalle enthalten kein Krystallwasser, lassen sich bei 100° C. ohne Zersetzung trocknen und geben dann bei der Analyse Zahlen, die nur mit einer Formel vereinbar sind, in welcher sechs Atome Wasserstoff durch sechs Acetylgruppen ersetzt sind.

---

*) Das Hämatoxylin, welches ich zu meinen Versuchen verwendete, stammte aus der Fabrik des Hrn. Rud. Geigy in Basel. Das noch ziemlich gefärbte Präparat wurde durch Behandlung seiner Lösung mit schwefliger Säure entfärbt. (Vergleiche Hesse, Annalen d. Chemie CIX. 382.) Es gab bei der Analyse Zahlen, die vollständig mit der angenommenen Formel übereinstimmen.

$C_{16}H_{14}O_6$	gefunden	$C_{16}H_{14}O_6 + 8H_2O$	gefunden beim Trocknen bei 180°
C — 63,57	63,40	H_2O — 15,2	15,5
H — 4,68	4,55		

$C_{16}H_8(C_2H_3O)_6O_6$	gefunden im Mittel
C — 60,6	60,0
H — 4,7	4,8

Man kann also schliessen, dass aller Sauerstoff des Hämatoxylins als Hydroxyl vorhanden ist.

Ein ähnliches Substitutionsprodukt liefert auch das Chlorbenzoyl; indess ist dieses schon viel schwerer zu reinigen, und erscheint, wenn auch nur wenig gefärbt, immer nur als ein sprödes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer lösliches Harz.

II. Versetzt man eine ätherische Lösung des Hämatoxylins (1 : 50) mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure und lässt sie stehen, so färbt sich zunächst die Flüssigkeit gelb, weiterhin braunroth, und bald darauf beginnt die Bildung kleiner, braunrother, büschelförmiger Krystalle, die sich an den Wänden und dem Boden der Gefässe ansetzen. Ist die Bildung der Krystalle vorüber, so bringt man sie auf ein Filter, und wäscht so lange mit Aether, bis dieser ungefärbt abläuft. Es ist zweckmässig, nur mit kleinen Partien (5 bis 6 Grm.) zu arbeiten.

Die Verbindung löst sich im kalten Wasser wenig, im heissen vollständig mit braunrother Farbe. Beim Auskühlen erstarrt eine solche Lösung gallertartig, während sich an der Oberfläche grüne, schillernde Häute bilden. Trocknet man eine solche Gallerte unter der Luftpumpe oder in gelinder Wärme, so hinterbleibt die Substanz als ein scheinbar amorpher, blättriger Ueberzug mit prächtig grünem cantharidenartigem Glanze. Auch Weingeist löst die Verbindung, ohne dass sie jedoch daraus krystallinisch zu erhalten wäre. Ammoniak, sowie auch andere Alkalien färben noch Spuren prächtig blau violett. Die Krystalle enthalten Wasser, welches bei 100° C. nur unvollständig abgegeben wird. Man bemerkt übrigens während des Trocknens, dass sie zunächst lichter werden; führt man das Trocknen bei 130° zu Ende, so erhalten sie wieder eine dunklere, in's Grünliche schillernde Farbe.

Die beim Eintrocknen einer wässerigen Lösung erhaltenen grünen Lamellen entsprechen vollständig der Beschreibung, die schon Erdmann vom Hämatein giebt; und in der That hat die Analyse gezeigt, dass sie mit diesem Körper identisch sind, der nur bisher nie krystallinisch erhalten wurde. Die folgenden Analysen sind die Bestätigung dafür.

Grüne Lamellen, lufttrocken.

$C_{16}H_{12}O_6 + 3H_2O$	gefunden
C — 54,2	54,0
H — 5,1	5,0

Ueber Schwefelsäure getrocknete Krystalle.

$C_{16}H_{12}O_6 + H_2O$		gefunden
C —	60,4	60,6
H —	4,4	4,6

Bei 130° C getrocknete Krystalle.

$C_{16}H_{12}O_6$		gefunden
C —	64,0	63,9
H —	4,0	4,1

Der Wasserverlust der lufttrockenen und dann bei 130° C. vollständig getrockneten Substanz berechnet sich für $3\,H_2O$ zu 15,2 pCt., gefunden wurden 14,7 pCt.

Das Hamatein lässt sich mit Leichtigkeit in Hämatoxylin zurückverwandeln. Es genügt, die wässerige Lösung desselben mit etwas Zink und Schwefelsäure, oder besser mit wässeriger schwefliger Säure bis zur Entfärbung zu kochen, und die ausgekühlte Flüssigkeit mit Aether auszuziehen. Beim Verdunsten bleibt Hämatoxylin mit allen seinen Eigenschaften.

Die hier beschriebene Bildungsweise des Hämateïns beweist, dass bei der Darstellung dieses Körpers nach Erdmann's Methode mittelst Ammoniak und Luft eben auch nur ein Oxydationsvorgang statt hat.

III. Schmilzt man Hämatoxylin mit Aetzkali (1 : 4) so lange, bis die violette Farbe der Schmelze in eine braune übergegangen ist, sättigt dann mit verdünnter Schwefelsäure und zieht die filtrirte Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterlässt dieser nach dem Verdunsten einen noch sehr gefärbten, syrupähnlichen Rückstand, der schwierig krystallisirt. Nachdem sich gezeigt hatte, dass die Substanz, aus der er wesentlich besteht, unverändert destillirbar ist, wurde durch Destillation das Ganze gereinigt. Nachdem die ersten wässrigen, und Essigsäure enthaltenden Partien des Destillates abgegangen waren, erstarrte das später übergehende schnell krystallinisch, und war kaum gefärbt. Es war leicht zu constatiren, dass dieses Product nichts anderes ist als Pyrogallussäure, wie sowohl alle bekannten Reactionen, als auch die Analyse, bestätigten. Man erhielt:

$C_6H_6O_3$		gefunden:
C . .	57.1	56.7
H . .	4.7	4.9.

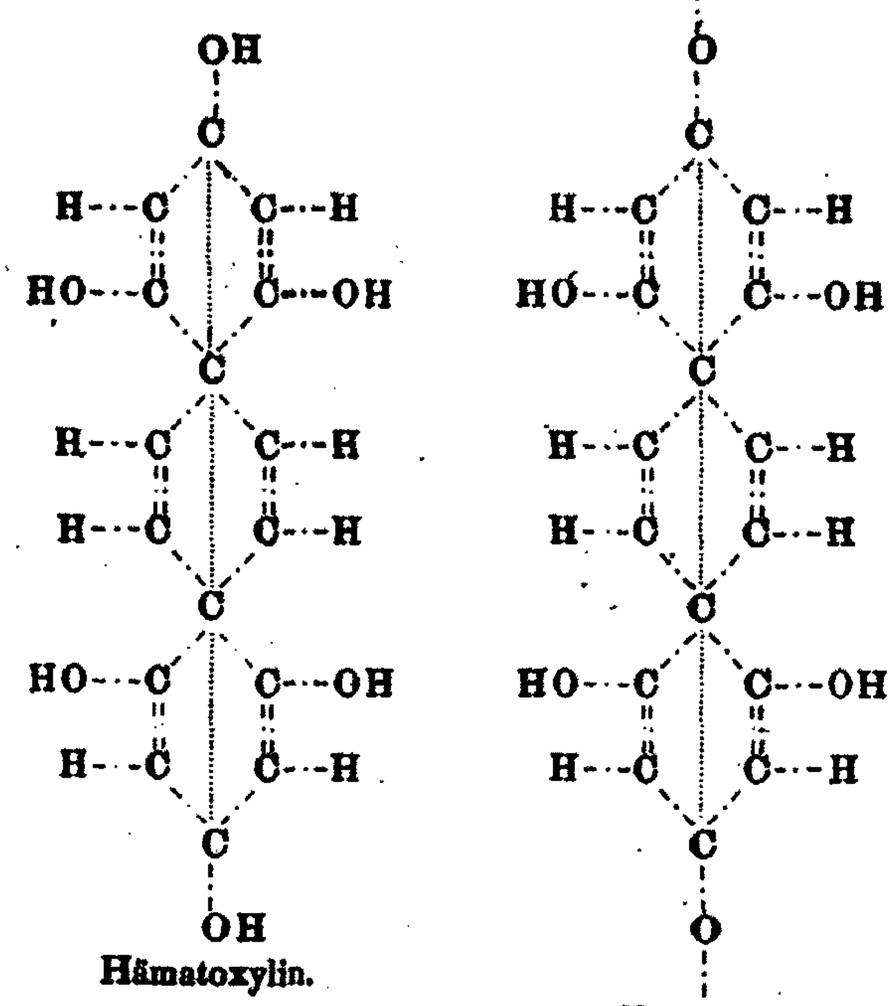
Nach den mitgetheilten Versuchen kann als bewiesen betrachtet werden:

1) Dass das Hämatoxylin nicht die Constitution jener zuckerartigen Substanzen besitzt, wie das Phloroglucin etwa.
2) Dass es ein Derivat der sogenannten aromatischen Reihe ist.

3) Dass es ein dem Hydrochinon ähnliches Verhalten gegen schwache Oxydationsmittel zeigt. Es entsteht das Hämatein, welches zum Hämatoxylin in demselben Verhältnisse steht, wie das Chinon zum Hydrochinon.

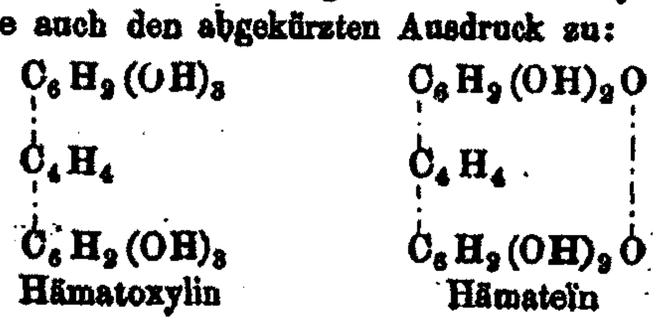
4) Dass es sechs Hydroxylgruppen enthält.

Diese Thatsachen sind allerdings noch nicht vollständig hinreichend, um mit aller Bestimmtheit eine Strukturformel für diese hoch zusammengesetzte Verbindung aufzustellen. Indessen dürfte die nachstehende vorläufig doch noch der passendste Ausdruck seiner Zusammensetzung sein, in welcher angenommen ist, dass drei Phenolringe unter einander verknüpft sind.



Hämatoxylin. Hämatein.

Hierbei bleibt die Vertheilung der Hydroxylatome freilich ziemlich willkürlich. Von zweien indess muss doch angenommen werden, dass sie jene benachbarte Stellung haben wie im Hydrochinon. Diese Struktur liesse auch den abgekürzten Ausdruck zu:



nach welchem die Entstehung der Pyrogallussäure aus dem Hämatoxylin leicht ersichtlich wäre.

Es liegt sehr nahe, das Hämateïn auch mit dem Alizarin zu vergleichen,

$$\begin{array}{lll} & C_{16}H_{12}O_6 & \text{Hämateïn,} \\ & C_{14}H_8\ O_4 & \text{Alizarin,} \\ \text{Differenz} & C_2\ H_4\ O_2, & \end{array}$$

und ich will demnächst mit Rücksicht auf diese scheinbare Beziehung einige Versuche anstellen.

Die dem Hämatoxylin nächstverwandte Verbindung ist, wie man weiss, das Brasilin $C_{22}H_{20}O_7$. Die Differenz der Formeln beider Körper ist C_6H_6O, und Bolley*) hat vor einiger Zeit die Mittheilung gemacht, dass das Brasilin bei der Behandlung mit Salpetersäure Pikrinsäure liefert, die sich unter den Oxydationsprodukten des Hämatoxylins nicht findet. Es scheint demnach das Brasilin ein Derivat des Hämatoxylins zu sein, in welchem die Gruppen C_6H_5 und OH eingelagert sind. Ich besass nicht Material genug, um ausgedehntere Versuche mit Brasilin anzustellen; indessen habe ich doch beobachten können, dass die Bildung eines krystallisirten Brasileïns in derselben Weise daraus erfolgt wie die des Hämateïns aus Hämatoxylin.

Das gelbe Nitroprodukt, welches Salpetersäure aus Brasilin erzeugt, ist jedoch seinen Eigenschaften und seinem Verhalten nach nicht, wie Bolley angiebt Pikrinsäure, sondern Styphninsäure, jene Nitrosäure, deren Identität mit Trinitroresorcin zuletzt von Schreder festgestellt worden ist.**)

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

---

101. V. Wartha: Lösungsmittel für Indigoblau.

(Eingegangen am 4. April.)

A. A. de Aguiar und Alex. Bayer***) beschreiben eine Methode, um Indigo aus seiner Lösung in Anilin rein darzustellen, und bemerken, dass sie bis jetzt mit andern Flüssigkeiten zu keinem Resultat gekommen sind. — Ich kann nun mittheilen, dass ich einige Stoffe gefunden habe, mittelst welcher man Indigoblau leicht in Krystallen darstellen kann. Zunächst löst venetianischer Terpentin, bis zum beginnenden Sieden erhitzt, das Indigotin mit derselben blauen Farbe, wie Schwefelsäure oder Anilin. Nach dem Erkalten scheiden sich prachtvolle, kupferroth glänzende, ganz dem krystallinischen Anilinblau ähnliche Krystalle aus, welche mit dem Mikroskop im polari-

*) Journ. f. pr. Chemie XCIII. 351.
**) Diese Berichte IV. 161.
***) Ann. Chem. Pharm. CLVII, 366.

sirten Licht betrachtet, dunkelblau, mit himmelblauem Rande erscheinen. Von diesem Lösungsmittel lassen sich die Krystalle nach dem Erkalten mit Aether oder Alkohol leicht trennen. Ebenso gut kann siedendes Paraffin als Lösungsmittel dienen, welches den Indigo nicht mit blauer, sondern mit der prächtig rothen Farbe seines Dampfes reichlich löst (ähnlich wie Jod in Schwefelkohlenstoff die Dampffarbe zeigt). Eine etwas verdünnte Paraffinlösung des Indigotin lässt sich von einer alkoholischen Fuchsinlösung nicht unterscheiden. Nach dem Erkalten kann man die ausgeschiedenen Nadeln mit Benzol etc. reinigen.

Auch Petroleum löst Indigo mit carminrother Farbe; die Paraffinlösung lässt nur absolut homogen rothes Licht durch, und zeigt dasselbe Spectrum, wie der Dampf des Indigoblau's. Eben so gut verwendbar ist Wallrath und Stearinsäure; ersterer löst das Indigotin carminviolett, letzterer mit blauer Farbe auf. Sind diese Stoffe nun rein, und entwickeln beim zu starken Erhitzen Acrolein, so entfärben sie eine gewisse Menge Indigotin. Aus venetianischem Terpentin krystallisirt das Indigoblau in prächtigen, lazurblauen Tafeln, und zwar von sanduhrförmiger Gestalt, während es sich aus Paraffin in langen, ungleich dicken Prismen, manchmal, besonders beim schnellen Erkalten, in rosettenförmig gruppirten Büscheln ausscheidet, welche unter dem Mikroskop vollständig die Form des sublimirten Indigo zeigen. Dass siedendes Chloroform ein ziemlich reichliches Lösungsmittel für Indigo ist, hat schon Stokvis vor längerer Zeit gefunden.

Ofen, 2. April 1871.

---

102. Limpricht und Schwanert: Ueber das Benzoin.

(Eingegangen am 6. April.)

Die nahe Beziehung des Toluylens zum Benzoin hat uns wiederholt genöthigt, auch diesen Körper in das Bereich unserer Untersuchungen zu ziehen, deren Resultate zum Theil im Folgenden enthalten sind.

Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit Jona*) die allgemein verbreitete Angabe, dass das Benzoin beim Behandeln mit weingeistigem Kali Benzilsäure liefern solle, widerlegt; die sehr geringe Menge Benzilsäure, welche bei den Versuchen resultirte, wurde der Verunreinigung des Benzoins mit etwas Benzil zugeschrieben. Diese Abstammung der Benzilsäure vom Benzil können wir bestätigen, müssen aber zur Vervollständigung hinzufügen, dass unter Umständen wein-

*) Ann. Chem. Pharm. 155, 89.

geistiges Kali aus dem Benzoin Benzil erzeugt, und daher die Menge der auftretenden Benzilsäure eine etwas grössere werden kann. Es ist dieses davon abhängig, ob man das weingeistige Kali auf das Benzoin in offenen oder in verschlossenen Gefässen einwirken lässt. Im ersteren Falle, wenn z. B. das Benzoin mit der Kalilösung im Digerirkolben auf dem Wasserbade erwärmt wird, zeigt die Mischung von Anfang an die dunkel violette Farbe, welche für die Lösung des Benzils in weingeistigem Kali so charakteristisch ist, und versetzt man nach einigen Stunden, ehe noch die violette Farbe verschwunden ist, mit Wasser, so fällt ein Gemenge verschiedener Substanzen, unter welchen Toluylenalkohol (orthorhombischer) und die am oben citirten Orte angeführten Verbindungen, aber auch Benzil enthalten ist. Von dem Benzil haben wir aus etwa 200 Grm. Benzoin mehrere Gramm vollkommen rein darstellen können, nachdem wir uns natürlich von der Abwesenheit desselben im angewandten Benzoin überzeugt hatten.

Die Bildung des Benzils aus dem Benzoin erklärt sich aus der gleichzeitigen Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, denn bei Ausführung der Operation in zugeschmolzenen Röhren wurde Benzil nie, Benzilsäure dagegen in so geringer Menge erhalten, dass nur einige Reaktionen mit ihr angestellt werden konnten, nur so viel, dass ihre Bildung (oder vielmehr die des vorhergehenden Benzils) aus der in den Röhren vorhandenen Luft abzuleiten ist. Auch beobachtet man beim Erhitzen in Röhren die violette Färbung nur zu Anfang, sie verschwindet sehr rasch wieder beim Erhitzen.

Die Flüssigkeit, welche von dem mit Wasser gefällten Niederschlag getrennt ist, giebt mit Salzsäure einen aus Benzoesäure, Benzilsäure (3—4 Grm. aus 200 Grm. Benzoin) und einer dritten Verbindung bestehenden Niederschlag. Letztere ist der sogenannte Tolanalkohol, der schon mehreremal von Jena beobachtet wurde*). Derselbe hatte bei Verarbeitung grosser Mengen Benzil auf Benzilsäure nur etwa 1 Grm. dieser Verbindung erhalten und musste daher von einer genaueren Untersuchung abstehen. Wir haben nun gefunden, dass sie vom Benzoin abstammt und daher im Benzil noch etwas Benzoin vorhanden gewesen sein muss; dass ferner der vorläufig gewählte Name Tolanalkohol aufgegeben werden muss, denn die Zusammensetzung ist nicht $C_{14}H_{12}O_2$, sondern $C_{30}H_{26}O_4$ und wir werden diese Verbindung Aethyldibenzoin nennen. — Beim Auskochen des mit Salzsäure erhaltenen Niederschlags mit Wasser gehen Benzoesäure und Benzilsäure in Lösung, das Aethyldibenzoin bleibt als Harz zurück, welches dann aus weingeistiger Lösung in schönen, bei 200° schmelzenden Krystallen anschiesst.

Während bei Bildung des Benzils 1 Molekül Benzoin 2 Atome

*) Diese Ber. II. 384. — Ann. Chem. Pharm. 155, 80.

H verliert, geben bei Bildung des Aethyldibenzoins 2 Moleküle Benzoin 2 Atome H ab und vereinigen sich zu 1 Molekül Dibenzoin und in diesem wird noch 1 Atom H durch Aethyl ersetzt. Ausgehend von der Formel

$$\begin{array}{l} C(C_6H_5)_2HO \\ | \\ COH \end{array}$$

für das Benzoin, wird demnach das Aethyldibenzoin die Formel

$$\begin{array}{l} C(C_6H_5)_2(C_2H_5)O \\ | \\ CO \\ | \\ CO \\ | \\ C(C_6H_5)_2HO \end{array}$$

erhalten müssen.

Dass noch 1 Atom H als Hydroxyl darin vorkommt, zeigt die Bildung von Acetyläthyldibenzoin

$$\begin{array}{l} C(C_6H_5)_2(C_2H_5)O \\ | \\ CO \\ | \\ CO \\ | \\ C(C_6H_5)_2(C_2H_3O)O \end{array}$$

(bei 145° schmelzende Krystalle) beim Erhitzen mit Chloracetyl. Hervorheben wollen wir noch, dass das Aethyldibenzoin nicht aus dem Benzoin entsteht, wenn dasselbe in geschlossenen Röhren mit weingeistigem Kali erhizt wird; aus der wässrigen Lösung des so erhaltenen Produktes fällt Salzsäure neben Benzoesäure und Spuren von Benzilsäure, die nicht krystallisirende Aethylbenzilsäure $C_{14}H_{11}(C_2H_5)O_3$*).

Es sind bis jetzt drei Verbindungen bekannt, die beim Erhitzen des Benzoins mit weingeistigem Kali durch Aneinanderlagerung von 2 Molekülen Benzoin unter Austritt von Wasser, oder Wasserstoff, oder Sauerstoff entstehen, nämlich

$$\begin{array}{lcl} C_{28}H_{22}O_3{}^{*)} & - & C_{28}H_{26}O_2{}^{*)} & - & C_{30}H_{26}O_4 \\ C(C_6H_5)_2HO & & C(C_6H_5)_2HO & & C(C_6H_5)_2(C_2H_5)O \\ | & & | & & | \\ CO & & CH_2 & & CO \\ | & & | & & | \\ C(C_6H_5)_2 & & CH_2 & & CO \\ | & & | & & | \\ COH & & C(C_6H_5)_2HO & & C(C_6H_5)_2HO. \end{array}$$

Als vierte Verbindung reiht sich diesen das Oxylepiden an, das sich aus dem Benzoin beim Erhitzen mit Säuren bildet, mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren, wie Zinin nachwies**), oder mit ver-

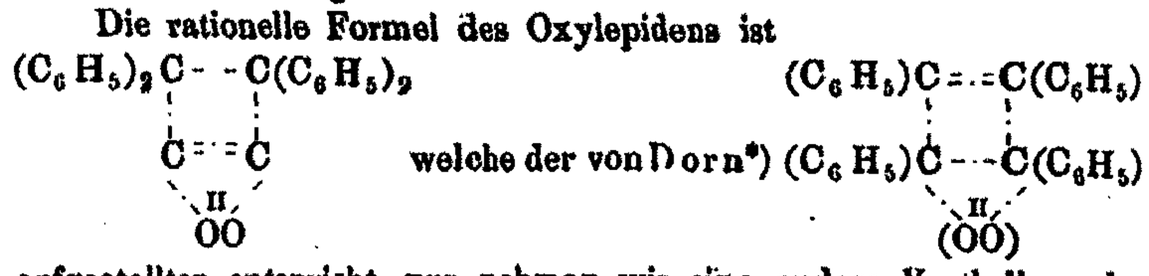
*) Ann. Chem. Pharm. 155, 100.
**) Chem. Centralbl. 1867, 878.

dünnter Schwefelsäure im Digerirkölbchen, nach unseren Versuchen. Die Bildung des Oxylepidens erfolgt nach der Gleichung

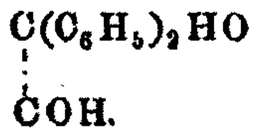
$$2(C_{14}H_{12}O_2) - 2H_2O = C_{28}H_{20}O_2.$$

Das Oxylepiden steht also der oben angeführten Verbindung $C_{28}H_{22}O_3$ sehr nahe und wird aus dieser bei Einwirkung von Säuren unzweifelhaft hervorgehen.

Die rationelle Formel des Oxylepidens ist



welche der von Dorn*) aufgestellten entspricht, nur nehmen wir eine andere Vertheilung der $4\,C_6H_5$ an, in Folge der für das Benzoin gewählten Formel



Gegen die aufgestellte Bildungsgleichung des Oxylepidens aus dem Benzoin könnte eingewandt werden, dass Zinin (l. c.) nicht Oxylepiden, sondern Lepiden, $C_{28}H_{20}O$, erhalten hat. Dieses Lepiden ist aber aus dem Oxylepiden unter dem Einfluss des Benzoins erst entstanden, denn ein direkter Versuch hat uns gelehrt, dass beim Erhitzen von Oxylepiden und Benzoin mit Wasser auf 150° eine Umsetzung zu Lepiden und Benzil erfolgt, neben Lepiden war aber Benzil das von Zinin gefundene Hauptprodukt. Das dicke Oel, welches dieser Chemiker bei derselben Reaktion beobachtete, steht zur Oxylepidenbildung sicher in keiner direkten Beziehung.

Wir erwähnen noch, dass wir mit der Untersuchung der angeführten Verbindungen beschäftigt sind.

Greifswald, 3. April 1871.

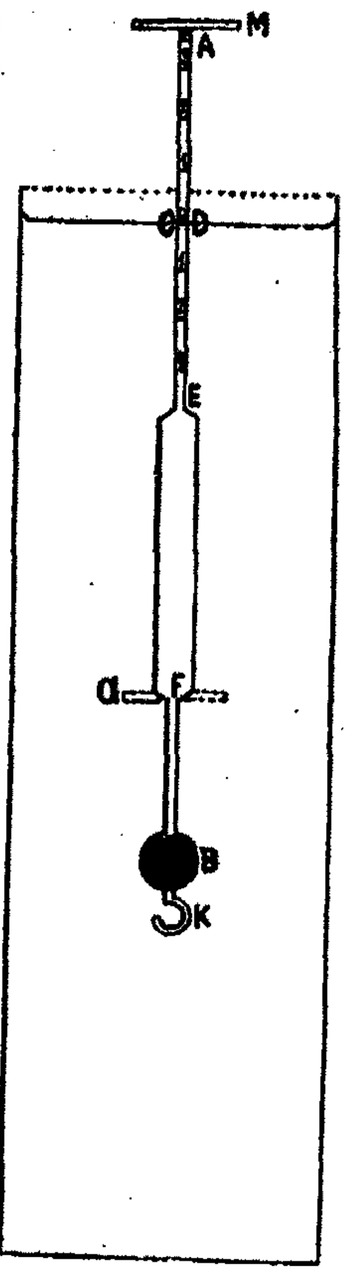
---

103. J. Y. Buchanan: Ein Vorlesungsapparat.

(Eingegangen am 6. April.)

Dieser Apparat ist eine hydrostatische Wage, worauf man alle in Vorlesungen vorkommenden Wägungen mit hinlänglicher Genauigkeit ausführen, und auch specifische Gewichte fester Körper, seien sie leichter, seien sie schwerer wie Wasser, bestimmen kann.

*) Ann. Chem. Pharm. 155, 100.



Er ist, wie aus der Figur ersichtlich, ein mit einigen kleinen Modificationen versehenes Aräometer. Am oberen, mit einem kleinen glattgeschnittenen Korkpfropfen verschlossenen Ende befindet sich ein aus Pappe angefertigter und mit Siegellack befestigter Träger *M*, welcher als Wageschale dient, um die Wägungen in der Luft vorzunehmen. Unter dem Beschwerer *B* befindet sich ein Haken *K*, woran man die Körper befestigt, deren Gewichte unter Wasser man ermitteln will. Das Volum des cylinderförmigen Stieles ist in Kubik-Centimeter eingetheilt und mittelst einer papiernen Scala auf demselben aufgetragen. Unbelastet sinkt das Instrument bis an den in der Mitte des Stieles befindlichen Nullpunkt der Scala unter.

Will man nun das specifische Gewicht eines beliebigen festen Körpers bestimmen, so legt man ihn zuerst auf den Träger *M* und notirt in CC. um wieviel der Stiel unter Wasser gedrückt wird. Hierauf hängt man ihn an den Haken *K* und beobachtet wieder den Wasserstand. Es sei erstere Zahl *a*, letztere *b*. Das specifische Gewicht *s* ergiebt sich aus folgendem Ausdruck

$$s = \frac{a}{a - b}$$

Wenn ein Körper am unteren Ende des Apparates befestigt wird, so drückt das oben in CC. Wasser, oder, was das nämliche ist, in Grammen ausgedrückte Gewicht, die Differenz der Gewichte der Substanz und eines gleichen Volumen Wassers aus. Ist nun die Substanz schwerer als Wasser, so ist *b* positiv, und der Apparat sinkt; ist sie aber leichter, so ist *b* negativ und er schwimmt auf. In beiden Fällen giebt $\frac{a}{a - b}$ das specifische Gewicht an.

Diese Art Wage eignet sich auch sehr um Gewichtsab- und Zunahme bei chemischen Processen, wie Verbrennungen, recht anschaulich zu machen; die Art der Ausführung bedarf keiner näheren Erläuterung.

Da die Empfindlichkeit des Instruments nur von der Dicke des Stieles abhängt, so kann sie fast beliebig verändert werden. Seine Stabilität ist von der grössten Wichtigkeit. Sie wird nur dadurch verschafft, dass man für eine möglichst grosse Schwimmblase mit entsprechendem möglichst tief gelegenen Beschwerer sorgt. Ein In-

strument, welches zu Vorlesungsversuchen in hiesiger Universität benützt wird, hat folgende Dimensionen:

Der ganze Apparat *AK* hat eine Länge von 80 Cm. Der Stiel *AE* ist 36 Centim. lang und 7 Millim. dick. Die Blase *EF* ist 26 Centim. lang und 46 Millim. weit. Mithin beträgt das Volum des Stieles etwas über 7 CC. und die Länge eines CC. etwa 5 Cm. Dies gestattet geringe Lasten mit grosser Genauigkeit zu wiegen, daher er eher zum Ermitteln kleiner Gewichtsdifferenzen, als zur Bestimmung specifischer Gewichte sich eignet. Zum letzteren Zwecke bedient man sich eines etwas gröberen Instrumentes mit einem Stiele von 10 bis 12 Millim. Durchmesser.

Um Körper, welche leichter sind als Wasser, in dieser Flüssigkeit zu wiegen, befestigt man sie zweckmässig nicht an dem Haken, sondern unmittelbar unter der Blase wie in der Figur.

---

104. J. Y. Buchanan: Ueber die Bildung und die Zersetzung einiger chlorirten Säuren.

I.

(Eingegangen am 6. April.)

Wenn man Monochloressigsäure oder eine der isomeren Monochlorpropionsäuren mit Wasser erhitzt, so zersetzen sie sich allmälig, und zwar um so rascher, je grösser die Wassermenge und je höher die Temperatur. Und umgekehrt, behandelt man Glycolsäure oder eine der isomeren Milchsäuren mit Salzsäure, so findet allmälig doppelte Zersetzung statt, indem unter Ausscheidung von Wasser die entsprechende chlorirte Säure gebildet wird.

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, die obigen Reaktionen in Bezug auf ihre Abhängigkeit von der Dauer der Reaktion, von der relativen Masse der reagirenden Substanzen und von der Temperatur, näher zu studiren.

In dieser ersten Mittheilung gebe ich die Resultate der Einwirkung von einem sehr grossen Ueberschuss Wasser auf Monochloressigsäure bei 100°.

Die Chloressigsäurelösung, welche zu den folgenden Versuchen diente, enthielt in 10 CC. 0.324 Grm. Monochloressigsäure und zeigte ein specifisches Gewicht von 1.0124, woraus ihre Zusammensetzung sich als $C_2H_3ClO_2 + 164\,H_2O$ ergiebt. Zu jedem Versuche wurden 10 CC. dieser Lösung in eine Röhre eingeschlossen und gleich in kochendes Wasser gebracht, und nach beendeter Reaktion eben so rasch wieder abgekühlt. Als Maass der Zersetzung diente die Acidität der Flüssigkeit, welche man mittelst Natron- oder Barytlösung bestimmte. Der Alkaligehalt dieser Flüssigkeit wurde mit einer sehr sorgfältig

bereiteten normalen Schwefelsäure festgestellt. Letztere enthielt in 1000 CC. 49 Grm. H_2SO_4, 10 CC. derselben neutralisirten 42.7 CC. Natron- und 41.8 CC. Barytlösung.

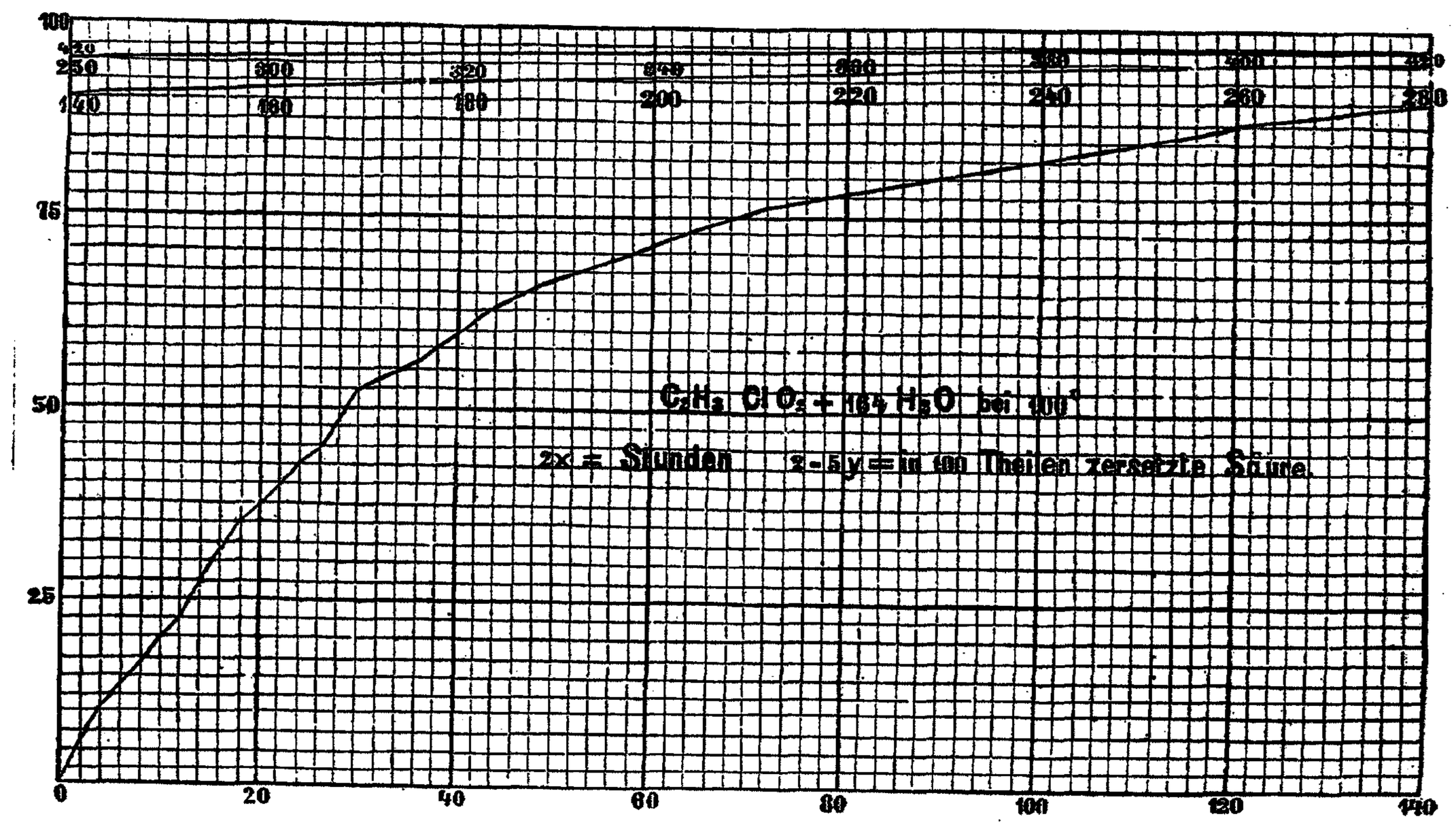
Die Chloressigsäurelösung wurde im November v. J. bereitet, und obgleich sie jetzt nach vier Monaten eine geringe Opalescenz mit salpetersaurem Silber zeigt, so ist die Zersetzung doch nicht alkalimetrisch nachweisbar. Man schliesst hieraus, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Zersetzung unendlich langsam vor sich geht.

Folgende Tabelle enthält die Resultate von Versuchen bei 100°. In der ersten Columne findet man die Dauer des Experiments in Stunden; in der zweiten die Menge der benutzten Natron- oder Barytlösung in CC., und in der dritten die entsprechende Procentmenge zersetzter Chloressigsäure. Da Beobachtungsfehler von einem halben Procent möglich sind, so habe ich in dieser dritten Columne keine kleineren Bruchtheile als 0.5 gegeben.

$C_2H_3ClO_2 + 164\ H_2O$ bei 100°.

Stunden.	CC. Natron.	CC. Baryt.	$C_2H_3ClO_2$ zersetzte Procente.
0	14.70	14.40	0.0
2	15.56	—	6.0
4	16.85	—	11.0
6	16.85	—	14.5
11	18.10	—	23.0
14	18.80	—	28.0
16	19.30	—	31.5
18	19.85	—	35.0
21	20.30	—	38.0
24	20.95	—	42.5
27	21.35	—	45.0
30	22.15	—	51.5
33	22.55	—	53.5
37	22.95	—	56.0
43	23.90	—	62.5
48	24.45	—	66.0
72	—	25.40	76.5
96	—	26.20	82.0
120	27.57	—	87.5
144	28.00	—	90.5
192	28.40	—	93.0
332	28.95	—	97.0
430	29.05	—	97.5

In der beigegebenen Tafel sind diese Resultate graphisch dargestellt.


$C_2H_3ClO_2 + 164 H_2O$ bei 100°
2x = Stunden
2-5y = in 100 Theilen zersetzte Säure.
0
20
40
60
80
100
120
140
25
50
75
100
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320
340
360
380
400
420
250

105. C. Schultz-Sellack: Chemische und mechanische Veränderung der Silber-Haloidsalze durch Licht.

(Eingegangen am 7. April.)

Das Chlorsilber und Bromsilber wird bekanntlich im Licht zersetzt, indem Chlor und Brom in solcher Menge frei wird, dass es durch den Geruch und durch chemische Reagentien nachweisbar ist; das dunkelgefärbte Zersetzungs-Produkt ist also wahrscheinlich ein Subchlorür und Subbromür. Wenn man einen grösseren Ueberschuss von Chlor oder Bromdampf zuführt, verschwindet die Färbung auch bei fortdauernder Belichtung. Bei der Einwirkung des Lichtes auf Jodsilber tritt ebenfalls eine dunkle Färbung ein, man hat indessen kein freies Jod nachweisen können; durch einen kleinen Zusatz von freiem Jod wird die Färbung verhindert.

Da diese Zersetzungen abhängig sind von der Dampfspannung des freien Chlors, Broms und Jods, so kann man sie als durch das Licht bedingte Dissociations-Erscheinungen auffassen. Die Dissociationsspannung des Jods beim Jodsilber wäre dann so gering, dass es nicht gelingt, das Jod in der Umgebung unmittelbar nachzuweisen. — Da die Dissociationsspannungen im allgemeinen mit der Temperatur wachsen, so darf man dies auch beim Jodsilber erwarten; und wenn man, bei höherer Temperatur, das alsdann durch Licht etwa frei werdende Jod durch einen langsamen Luftstrom fortführt und sammelt, kann man vielleicht die Jodreaction erhalten. Ueberdies macht bei höherer Temperatur die viel dunklere Färbung, also die stärkere optische Lichtabsorption der Silberhaloidsalze, wie ich schon früher bemerkt habe, eine stärkere chemische Absorption und Zersetzung wahrscheinlich.

Durch meine bisherigen Versuche habe ich in dem Luftstrom, welcher über erhitztes sonnenbeleuchtetes Jodsilber geleitet wurde, noch nicht mit Sicherheit Jod nachweisen können; ein entscheidendes Ergebniss ist für die Versuche bei Anwendung der Sommersonne zu erwarten.

Man kann Chlorsilber und Bromsilber aus der Lösung in Ammoniak, Jodsilber aus der Lösung in Jodwasserstoff, bei Abschluss des Lichtes, leicht in klaren glänzenden Krystallen erhalten. Wenn man diese Krystalle bei Gegenwart von freiem Chlor, resp. Brom und Jod, in Glasröhren eingeschlossen, dem Licht aussetzt, so findet wie oben bemerkt ist, keine chemische Veränderung statt, man beobachtet aber eine mechanische Veränderung. Die Jodsilberkrystalle zerfallen zu Pulver, die Bromsilber- und Chlorsilberkrystalle werden trübe und verlieren ihren Glanz. Wie die Krystalle verhält sich auch die klare durchsichtige Jodsilberschicht, welche man durch Jodiren eines Silberspiegels erhält. Die frisch bereitete klare Schicht

verwandelt sich im Sonnenlicht in einigen Minuten in eine gelblich graue rauhe Masse, welche im durchgehenden Licht, je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Farben zeigt; zuerst erscheint sie gelbbraun, dann dunkelbraun und sehr trübe, dann roth und grün und blau, indem sie wieder bedeutend durchsichtiger wird, und endlich hellbläulich weiss. Die schliessliche Färbung kann übrigens, je nach der Dicke und dem Alter der Schicht, und der Intensität des Lichtes verschieden sein. Diese Farben entstehen durch Beugung des Lichtes, und sind von der Feinheit der durch das Licht bedingten Pulverung des Jodsilbers bedingt. Wenn man die Luft in den Zwischenräumen des Pulvers durch ein anderes Medium ersetzt, die Schicht mit Lack imprägnirt, verändern sich die Farben und verlieren meist bedeutend an Intensität. — Es ist mir wahrscheinlich, dass bei der sogenannten „farbigen Photographie" die Farben ebenso durch eine Structuränderung entstehen.

Am empfindlichsten für die mechanische Veränderung ist das Jodsilber, wenn es soeben in Joddämpfen geräuchert ist: durch längeres Aufbewahren an der Luft oder besser durch Baden mit verdünnter Silberlösung oder anderen jodabsorbirenden Substanzen wird die Empfindlichkeit fast ganz aufgehoben, durch erneutes Räuchern mit Joddämpfen aber wieder hergestellt. Die mechanische Veränderung des Jodsilbers geschieht nur durch diejenigen Farben des Spectrums, welche das Jodsilber photographisch erregen; das Licht, welches durch eine (unempfindlich gemachte) Jodsilberschicht hindurchgegangen ist, ist deshalb fast völlig unwirksam.

Man kann dieses Verhalten des Jodsilbers zur Darstellung photographischer Bilder benutzen und erhält bei Anwendung einer photographischen Negativplatte ein in der Durchsicht braun gezeichnetes Positiv. Lässt man das Licht weiter wirken, so verwandelt sich die braune Färbung in die hellbläuliche, die Schattenpartien des Bildes werden hell, das Positiv verwandelt sich in ein Negativ. Durch unterschwefligsaures Natron wird sowohl das cohärente wie das durch Licht gepulverte Jodsilber gelöst; durch Waschen mit verdünnter Lösung von salpetersaurem Silber oder auch durch Ueberziehen mit einem durchsichtigen Harzlack kann man indessen diese Bilder im Licht haltbar machen. Der Lacküberzug wirkt wahrscheinlich nur, indem er die Theile des Jodsilbers so fest umschliesst, dass sie sich nicht trennen können.

Diese Bilder, welche ich als mechanische Jodsilberbilder bezeichnen will, entstehen auch auf mit Jod geräuchertem Jodsilbercollodium, welches das Jodsilber schon als gefälltes feines Pulver, das mit gelbbrauner Farbe durchsichtig erscheint, enthält. Die Pulverschicht wird aber durch das Licht noch weiter zertheilt, und bei hinreichendem Belichten unter einem photographischen Negativ

erhält man zunächst ein in der Durchsicht dunkelbraun gezeichnetes Positiv, welches durch schöne Farbenabstufungen hindurch zuletzt in ein Negativ übergeht. Wenn man die Schicht von Jodcollodium vor dem Baden mit Silberlösung nahezu trocknen lässt, so wird das Jodsilber in so feinen Theilchen gefällt, dass es unmittelbar ohne Lichtwirkung diese Farben zeigt.

Es ist nun zu entscheiden, ob diese durch das Licht bewirkte mechanische Veränderung der Silber-Haloidsalze eine Rolle spielt bei dem gewöhnlichen photographischen Process. Durch hinreichendes Belichten kann man bekanntlich auf der empfindlichen Daguerre'schen Platte oder einer mit salpetersaurem Silber gebadeten Chlor-, Brom- oder Jodsilber-Collodiumplatte unmittelbar ein sichtbares Bild erhalten; dieses Bild ist nicht im unterschwefligsaurem Natron löslich, kann also durch dasselbe fixirt werden. Die Substanz dieses Bildes, welche jodärmer ist als Jodsilber,*) zeigt die photographische Anziehung für Quecksilber- oder Silbertheilchen. Dieses chemische Bild wird durch Jodüberschuss in Jodsilber, löslich in unterschwefligsaurem Natron, übergeführt, seine Färbung verschwindet und es verliert dadurch zugleich seine photographische Eigenschaft, während das oben beschriebene mechanische Jodsilberbild grade bei Jodüberschuss entsteht, und durch denselben nicht wieder vernichtet, und für sich die photographische Eigenschaft nicht hat.

Hierdurch scheint mir bewiesen, dass die mechanische Veränderung der Silber-Haloidsalze im photographisch empfindlichen Zustande der chemischen Veränderung zwar völlig parallel geht, aber äusserst gering ist, und dass der photographische Process wesentlich mit der chemischen Zersetzung verknüpft ist.

Es ist bemerkenswerth, dass die mechanische Veränderung der Silber-Haloidsalze, die Aufhebung der Cohäsion der Molecüle, am stärksten ist, wenn die chemische Veränderung, die Trennung der Atome in den Molecülen, am geringsten ist. Vielleicht findet eine ähnliche mechanische Zertheilung durch das Licht, welche bisher nur beim Realgar bekannt war, auch bei anderen lichtempfindlichen Substanzen statt; anscheinend erleidet dieselbe das krystallisirte Zinnjodid und vielleicht auch das doppeltchromsaure Kali.

*) Dies zeigt am einfachsten der folgende Versuch: Wenn man einen auf Glas erzeugten Silberspiegel oberflächlich jodirt, so dass noch eine dünne Schicht Silber unverändert bleibt, so kann man auf der Platte durch Belichten ein Bild erzeugen, und dasselbe durch unterschwefligsaures Natron fixiren. An den Stellen, wo das Licht gewirkt hat, ist die den Untergrund des Bildes abgebende Silberschicht verschwunden, das belichtete Jodsilber muss also Jod an das Silber abgegeben haben. Moser, welcher diese Bilder zuerst beobachtete, glaubte dass dieselben aus physikalisch modificirtem Jodsilber bestehen.

106. F. Hoppe-Seyler: Ueber die Bildung von Milchsäure aus Zucker ohne Gährung.

(Eingegangen am 11. April.)

Vor Kurzem habe ich die Bildung von Brenzcatechin und Ameisensäure neben der anderer Zersetzungsproducte bei der Einwirkung von Wasser auf einige Zuckerarten und auf Cellulose bei 200° beschrieben; es lag nun der Gedanke nahe, dass die bekanntlich schnell eintretende und tiefgreifende Einwirkung, welche Aetzalkalien bei mässig erhöhter Temperatur zeigen, die Bildung derselben Stoffe veranlasse und eine bequemere Bezugsquelle für diese Stoffe bieten werde. Ich habe mich überzeugt, dass bei der Einwirkung der Aetzalkalien auf Traubenzucker, Milchzucker, Rohrzucker allerdings jene Stoffe gebildet werden, doch ist das Brenzcatechin sehr schwer von andern leicht veränderlichen Körpern, die mit ihm vom Aether sowie vom Wasser aufgenommen werden, zu trennen. Von besonderem Interesse scheint mir unter den Stoffen, welche hier neben Brenzcatechin entstehen, die Milchsäure zu sein, welche aus allen genannten Zuckerarten durch Erwärmen mit mässig verdünnter Alkalilauge gebildet wird.

Bringt man 1 Pfund Traubenzucker in einer geräumigen Retorte mit ½ Liter Natronlauge von 1,34 spec. Gew. und dem gleichen Volum Wasser zusammen und erwärmt auf dem Wasserbade, so tritt bei ungefähr 96° sehr heftige Reaction ein (es ist daher gerathen, nicht grössere Quantitäten auf einmal in Arbeit zu nehmen). Die Temperatur steigt über 116°, die Flüssigkeit siedet stark, ohne dass sich Gas entwickelt, nimmt einen nicht unangenehmen Geruch an und giebt nach hinreichendem Erkalten mit der zur Neutralisation des ganzen Natrongehaltes gerade hinreichenden Quantität verdünnter Schwefelsäure versetzt und durch Abdampfen concentrirt, beim Schütteln mit Aether: Milchsäure, wenig Brenzcatechin und andere schmierige Zersetzungsproducte an diesen ab. Durch Schütteln mit Wasser und kohlensaurem Baryt wird die Milchsäure dem Aether entzogen, das Barytsalz in das Zinksalz verwandelt, dieses durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht gereinigt. Die Analysen des Zinksalzes ergaben folgende procentische Werthe:

	berechnet:	gefunden:		
C	29,62	29,60		
H	4,11	4,14		
Zn	26,77	26,03	26,76	26,98
Krystallwasser .	18,21	18,15	18,17	18,05

Mit Ausnahme des Krystallwassers sind die Werthe auf die bei 120° getrocknete Substanz berechnet, der Zinkgehalt nach H. Rose's Methode bestimmt. Die für die Analysen benutzten Präparate waren entweder aus Traubenzucker oder aus invertirtem Rohrzucker dargestellt.

Ebenso wie der Procentgehalt an Hydratwasser erwiesen die Löslichkeitsverhältnisse des Zink- und Kalksalzes, dass diese Säure identisch ist mit der Aethylidenmilchsäure; Circumpolarisation zeigt die sehr concentrirte wässrige Lösung der Säure nicht.

Da ausser der Ameisensäure fette flüchtige Säuren nicht gebildet werden, ist diese Milchsäure in mancher Hinsicht leichter zu reinigen, als die durch Gährung erhaltene, doch bleibt die Quantität, welche durch Einwirkung von Alkali unter oben bezeichneten Verhältnissen (10 bis 20 pCt. des angewendeten lufttrocknen Zuckers) weit hinter der durch Gährung erhaltenen zurück. Vielleicht wird bei Variirung der Quantitäten von Wasser und Alkali und Ermässigung der Temperatur bessere Ausbeute an Milchsäure erzielt.

Da Milchsäure sowie milchsaurer Kalk von Wasser bei 200° in einigen Stunden nach einigen angestellten Versuchen nicht verändert werden, so wurde untersucht, ob bei der Einwirkung von Wasser auf Zuckerarten oder auf Papier bei 200° Milchsäure gebildet wird aber mit negativem Resultate. Wurde eine genügende Quantität Aetzmagnesia der Mischung in den Röhren vor dem Erhitzen hinzugefügt, so trat nicht die intensive Schwärzung der Zuckerarten und Abscheidung kohliger Substanz ein, aber Milchsäure wurde nicht gebildet.

Tübingen, 8. April 1871.

---

107. A. Ladenburg: Bemerkungen zu der Abhandlung „Ueber die Destillationsproducte eines Gemenges von buttersaurem und essigsaurem Kalk" von Ferd. Grimm.

(Eingegangen am 12 April.)

Im Interesse der Sache und meines Freundes Friedel glaube ich der im Märzheft der Ann. Chem. u. Pharm. erschienenen Abhandlung von Dr. Ferdinand Grimm: Ueber Destillationsproducte eines Gemenges von buttersaurem und essigsaurem Kalk, mitgetheilt von Gorup-Besanez, eine Berichtigung folgen lassen zu müssen. Das Urtheil, welches dort über Friedel's Untersuchung der Ketone gefällt wird, ist durchaus unbegründet,*) was ich mir theilweise daraus erkläre, dass die Verfasser die ausführliche Beschreibung der Friedel'schen Versuche nicht kennen und den von der Zeitschrift für Chemie gebrachten Auszug nur unvollständig benutzten. Jeder unbefangene und unterrichtete Leser wird anerkennen müssen, dass Friedel's Untersuchung des Methylpropylketons weit eingehender ist, als die von Grimm, so dass die letztere als „fragmentarische" Wiederholung der ersteren erscheint, wenn auch zugestanden werden kann, dass

*) Vergleiche namentlich S. 254, wo behauptet wird, dass Friedel von dem Methylbutyryl aus dem Siedepunkt „so gut wie garnichts" mitgetheilt habe.

die jetzt gemachte Angabe über den Siedepunkt des Methylpropylketons der Wahrheit näher ist als die von Friedel.

Wenn nun eine solche Arbeit dazu benutzt wird,*) eine ganze Nation, welche unbestreitbare Leistungen auf allen wissenschaftlichen Gebieten aufzuweisen hat, der Oberflächlichkeit anzuklagen, so scheint mir mindestens für diese und ähnliche Auslassungen, in wissenschaftlichen Abhandlungen nicht der rechte Ort. Ich schliesse mich dem gegenüber den von A. W. Hofmann ausgesprochenen Ansichten an,**) welcher mir auch in dieser Hinsicht als würdiges und nachahmenswerthes Vorbild erscheint.

Heidelberg, im März 1871.

---

108. D. Mendelejeff: Zur Frage über das System der Elemente.

(Eingegangen am 12. April.)

Da die Bemerkungen der HH. Gerstl, Blomstrand, Lothar Meyer und Baumhauer in Betreff des von mir vorgeschlagenen Systems der Elemente auf Grund unvollständiger Referate***) über meine in russischer Sprache†) veröffentlichten ausführlichen Abhandlungen gemacht sind, so erlaube ich mir einige Erklärungen hinzuzufügen.

Hr. Gerstl††) hat darauf aufmerksam gemacht, dass meine Ideen über ein natürliches System der Elemente schon vor einigen Jahren von Dr. Odling ausgesprochen worden seien, wie dies aus dem Ar-

---

*) Vgl. S. 254 d. a. Abh.

**) Diese Berichte IV. S. 1002.

***) Ztsch. f. Ch. 1869, S. 405. Diese Berichte, Correspondenzen von V. v. Richter, II. S. 553 und III. S. 990.

†) Von dem von mir vorgeschlagenen System der Elemente ist in folgenden von mir in russischer Sprache veröffentlichten, hier nach der Zeit ihres Erscheinens geordneten Abhandlungen die Rede: Im März 1869 machte ich der Russ. Chem. Gesellschaft eine Mittheilung über die aus der periodischen Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von deren Atomgewichten entspringenden Hauptprincipien, welche zu meinem System der Elemente führen (Journ. d. Russ. Chem. Ges. 1869, S. 60); im August 1869 theilte ich der Naturforscherversammlung zu Moskau Bemerkungen über die Anwendung dieses Systems bei Vergleichung der Volumina einfacher Körper mit (2. Russ. Naturfversl. p. Chemie, S. 10 und 62); im November 1869 hielt ich in der Russ. Chem. Gesellschaft einen Vortrag über die Anwendung dieses Systems bei Vergleichung der Formen salzbildender Oxyde (Journ. d. Russ. Chem. Ges. 1870, S. 14). Zu Ende des Jahres 1870 — über Abänderungen an den Atomgewichten einiger Elemente und über die Eigenschaften einiger zu entdeckenden Elemente auf Grund desselben Systems, welches ich zugleich „natürliches System der Elemente“ benannte (Journ. d. Russ. Chem. Ges. 1871, S. 25). Schliesslich sind dem von mir jetzt beendeten Werk „Grundzüge der Chemie“, von welchem die erste Lieferung 1868 erschienen ist, dieselben Principien zu Grunde gelegt.

††) Diese Berichte IV. S. 182.

tikel „*Atomic Weights*“ in Watt's „*Dictionary of Chemistry*“ zu ersehen sei. Leider habe ich mir dieses Lexikon nicht verschaffen können; doch ist mir nicht unbekannt, dass Hr. Odling nach einander mehrere Systeme der Elemente, angenommen hat. So vergleicht er im Jahre 1857*) die Atomgewichte ähnlicher Elemente, wie es schon viele Chemiker vor ihm gethan (Gladstone, Cooke, Kremers, Lenssen, Pettenkofer, Dumas u. A.), und fügt den schon bekannten Gruppen neue, wie B, Si, Ti — Be, Yt, Th — Al, Zr, Ce, Ur — Hg, Pb, Ag — hinzu. Dieses System muss er aber, als er im Jahre 1861 sein allbekanntes Werk „*A Manual of Chemistry, Part. I.*“ schrieb, aufgegeben haben. Ausserdem ist mir die Odling'sche „praktische Chemie“ (von Hrn. Savtschenkoff im Jahre 1867 in die russische Sprache übersetzt) bekannt, wo sich eine Tabelle**) (Tab. I. „Atomgewichte und Zeichen der Elemente“) findet, in welcher die Elemente ebenso wie in meinem System nach der Grösse ihres Atomgewichtes geordnet sind; jedoch ist diese Tabelle durch keine weiteren Erklärungen erläutert.

Endlich besitze ich noch das letzte Werk von Odling „*Outlines of Chemistry, 1870*“, in welchem alle Elemente nach dem jetzt üblichen Principe der Werthigkeit angeordnet sind. Hieraus allein darf schon geschlossen werden, dass, wenn auch früher Hr. Odling ein dem meinen ähnliches System der Elemente vor Augen gehabt hatte, er dasselbe jetzt aufgegeben hat. Die Principien meines Systems können z. B. das Zurechnen von S, Fe, Mn, Cu, Hg, Te zu den Diaden, wie es Odling thut, unmöglich zulassen, da sie nicht blos RX^2 (SH^2, SCl^2), sondern auch SAe^3J, SO^2, SO^2Cl^2, SO^3, $TeCl^4$, TeK^2Cl^6 u. drgl. m. Verbindungen liefern.

Unmöglich wäre Hr. Odling, wenn sein System auf denselben Principien, wie die von mir entwickelten sind, beruhte, bei seinem Talente zu verallgemeinern, zu so gezwungenen Gruppen, wie sie in seinem letzterschienenen Werke von 1870 angenommen werden, gelangt. Zugleich ist anzunehmen, dass er in einem Werke, welches mit den Anfangsgründen der Wissenschaft bekannt machen soll, das nach seinen Ansichten natürlichste System beibehalten wollte. Daher muss ich voraussetzen, dass entweder Hrn Odling's System von dem meinen verschieden ist, oder dass er sein früheres System, indem er es wahrscheinlich für mangelhaft hielt, verworfen hat. Vielleicht liegt der Grund dieser Missverständnisse, bei ungenügender Bekanntschaft mit meinen ausführlichen Abhandlungen, auch darin, dass ich

---

*) Philos. Magazine 1857, T. I, S. 423 und 480 „*On the natural Grupings of the Elements.*“

**) Hr. Savtschenkoff machte mich schon im Jahre 1869, nach der ersten Mittheilung über mein System in der Russ. Chem. Ges. (l. c.) auf dieselbe aufmerksam.

meinem System dieselbe Benennung („natürliches System"), welche von Odling für seine Systeme adoptirt worden ist, gegeben habe. Es wäre richtiger, mein System „periodisches" zu nennen, weil es aus einem periodischen Gesetz, welches folgendermaassen ausgedrückt werden kann, entspringt: „Die messbaren chemischen und physischen Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen stehen in periodischer Abhängigkeit von dem Atomgewicht der Elemente." Dieser chemisch-mechanische Begriff mit seinen Folgerungen liegt meinem Werke „Grundzüge der Chemie" und meinen obenerwähnten Abhandlungen zu Grunde und erlaubt, die Verhältnisse zwischen unähnlichen Elementen aufzufinden. Wie nämlich die Feststellung des Begriffes der Grenzen (die Beziehungen der isologen Reste C^nH^{2n+1}, C^nH^{2n}, C^nH^{2n-1} ... C^nH^{2n-7} und dergl. mehr zu einander) erst nach Begründung der Begriffe über Substitution, Homologie u. s. w. möglich war, so konnte die periodische Abhängigkeit der Eigenschaften unähnlicher Elemente und ihrer Verbindungen von dem Atomgewicht der Elemente erst dann festgestellt werden, nachdem diese Abhängigkeit an ähnlichen Elementen bewiesen war. In der Zusammenstellung der unähnlichen Elemente liegt eben, wie mir scheint, das wesentlichste Merkmal, wodurch sich mein System von den Systemen meiner Vorgänger unterscheidet. Ich habe, mit wenigen Ausnahmen, dieselben Gruppen analoger Elemente wie letztere angenommen, stellte mir dabei aber als Ziel, die Gesetzmässigkeit in dem gegenseitigen Verhältniss der Gruppen zu erforschen. Dabei bin ich zu dem obenerwähnten allgemeinen Princip gelangt, welches auf alle Elemente anwendbar ist und viele von den früher ausgesprochenen Analogien umfasst, zugleich aber auch solche Folgerungen zulässt, die früher unmöglich waren.

Hr. Blomstrand*) bemüht sich, neues Leben in die Lehre von der electrischen Polarität der Elemente zu bringen, sucht mit grossem Scharfsinn seine Vorstellungen mit dem Begriff der Werthigkeit der Elemente in Einklang zu bringen und theilt aus diesem Grunde die Elemente**) in Analoga des Wasserstoffs (unpaarigatomige) und des Sauerstoffs (paarigatomige). Der Bemerkung Hrn. Blomstrand's (diese Berichte III, S. 539) glaube ich folgende Erklärung hinzusetzen zu dürfen: alles von mir Ausgesagte beruht auf dem Verhältniss der Atomgewichte, welches in dem allgemeinen System der Elemente von Hrn. Blomstrand ausser Anwendung geblieben ist; auch halte ich jegliche Eintheilung der Elemente in zwei grosse Gruppen für künstlich. Denn, wenn z. B. das Vanadium, nach der Form seiner Oxyde zu urtheilen, sich dem Phosphor und dem Arsen analog verhält, so

*) Die Chemie der Jetztzeit. 1869.
**) L. c. S. 401; diese Berichte III, S. 538.

liegt hier blos eine quantitative Analogie vor; seinen Eigenschaften und seinem Atomgewichte nach steht es näher dem Titan und Chrom; in beiden Beziehungen stellen sich ihm Tantal und Niob (wie Homologe zu einander) zur Seite; nun darf aber in einem natürlichen System die quantitative Aehnlichkeit der Elemente nicht den Vorzug vor der qualitativen bekommen.

Hr. Lothar Meyer*) schlägt ein auf meine Principien begründetes System vor, indem er blos das kurze Referat aus der Zeitschrift für Chemie citirt**). In meinen zwei ersten Originalabhandlungen, welche vielleicht Hrn. Meyer unbekannt geblieben sind, ist das periodische Gesetz***) und die Abhängigkeit der Atomvolumina der einfachen Körper von den Atomgewichten der Elemente mit einer solchen Bestimmtheit hervorgehoben, dass Hr. Meyer unwillkürlich in seiner Abhandlung meine Aussagen nur wiederholen konnte. Zur selben Zeit wie Hr. Meyer, ging auch ich mit dem Gedanken†) um, eine Aenderung in den Atomgewichten von Indium, Cer und Uran vorzuschlagen, wollte aber erst ihre Wärmecapacität bestimmen. Diese Bestimmungen††) sind nun von mir für die beiden ersten Elemente schon gemacht; was die beiden letzteren anbetrifft, so theile ich nicht die Ansicht Hrn. Meyer's, welcher bezüglich der periodischen Abhängigkeit der Oxydationsformen von den Atomgewichten der Elemente†††) im Dunkel geblieben ist, obgleich dieselbe einen genauen Weg zur Lösung von Fragen solcher Art anbahnt. Hierbei kann ich die Bemerkung nicht unterlassen, dass Hr. Meyer darauf hinweist[1]), er habe schon 1864 ein dem meinigen ähnliches Schema, zum Ausdruck der in verschiedenen Familien chemischer Elemente gefundenen Regelmässigkeiten, gegeben. Doch genügt es, die citirte Stelle durchzulesen[2]), um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass Hr. Meyer 1864 sich von denjenigen Beziehungen der Elemente zu einander, die ich

---

*) Ann. Chem. Pharm. Suppl. Bd. VII, S. 354.

**) Zeitschrift f. Ch. 1869, S. 405. In diesem Referat haben sich bei der Uebersetzung der Schlussfolgerungen in die deutsche Sprache Fehler eingeschlichen; so steht unter 1) das Wort „stufenweise", während im russischen Originale das unterstrichene Wort „periodische" zu finden ist.

***) Im Journ. d. Russ. Chem. Ges. (1869, S. 76 und und.) steht: „Die Natur eines Elementes wird durch die Grösse des Atomgewichtes bestimmt" — wie man sieht auch die Grundidee von Hrn. Meyer's Abhandlung.

†) Russ. Chem. Gesell. 1869, S. 73 (Yt, In u. s. w.); zweite Naturversl. S. 67 (In); Grundz. d. Chemie II, S. 382 (Ur), 192 (La).

††) Bull. de l'Acad. de St. Petersbg. XVI, S. 45.

†††) Diese Berichte III, S. 558.

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, S. 355.

[2]) Die modernen Theorien der Chemie. Auf S. 186 steht: „Den angegebenen (Li, Na, K) ähnliche Zahlenrelationen zwischen den Atomgewichten findet man vielfach. Verschiedene Autoren haben solche dargestellt." Auf S. 189: „Indessen ist es doch ziemlich unwahrscheinlich, dass dieselbe (Gesetzmässigkeit) so einfach sei, wie es scheint" u. s. w.

hervorhebe, keine Rechenschaft gegeben hat; er hat nämlich einfach Gruppen analoger Elemente zusammengestellt.

Obgleich ein Feind aller Prioritätsfragen, habe ich mich doch entschlossen, die niedergeschriebenen Bemerkungen zu machen, um so mehr, als mir die HH. Gerstl, Meyer und theilweise Hr. Blomstrand die Priorität meines Systems streitig machen, gegen einander aber mit solchen Ansprüchen nicht auftreten, obschon solche der Zeit des Erscheinens obenerwähnter Abhandlungen nach eher gerechtfertigt wären. — Schon die Aufzählung so verschiedener Ansprüche beweist an und für sich zur Genüge, dass meine Schlussfolgerungen den Aufgaben, welche sich obenerwähnte eminente Chemiker gestellt haben, entsprechen, ohne zugleich nur Wiederholungen ihrer Aussagen zu sein; ich glaube auch voraussetzen zu dürfen, dass nach genauer Bekanntschaft mit den von mir erhaltenen Ergebnissen man meinen Ideen die Selbständigkeit nicht absprechen wird.

Schliesslich wird meine Abhandlung von Hrn. Baumhauer erwähnt*). Seiner Brochüre liegen dieselben Principien zu Grunde, welche von mir vorgeschlagen worden sind. Hr. Baumhauer bringt sogar die von mir erwähnte spiralförmige Anordnung der Elemente**) zur Anwendung, welche ich für wenig anwendbar und für ziemlich künstlich halte.

März 1871.

---

109. E. Drechsel und Finkelstein: Ueber Phosphorverbindungen.

(Aus einem Briefe von E. Drechsel an A. W. Hofmann vom 20. März.)

In No. 4 der „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" befindet sich eine Abhandlung von Ihnen über „directe Substitution der Alkoholradicale für den Wasserstoff im Phosphorwasserstoff", welche mir einige Versuche ins Gedächtniss zurückrief, welche vor etwa 5 Jahren von meinem Freunde E. Finkelstein und mir gemeinschaftlich im Laboratorium des Hrn. Professor Kolbe in Leipzig ausgeführt worden sind. Wir haben damals die Veröffentlichung beregter Versuche unterlassen, weil wir dieselben unterbrechen mussten, bevor die gewonnenen Resultate sich zu einem grösseren Ganzen abgerundet hatten; jetzt jedoch, nachdem Sie Versuche in derselben Richtung angestellt haben, erlaube ich mir, Ihnen die von uns damals gewonnenen Resultate, die einige nicht uninteressante neue Thatsachen enthalten, mitzutheilen, und Sie höflichst zu ersuchen, dieselben der chemischen Gesellschaft gefälligst mitzutheilen.

Als Ausgangspunkt für unsre Untersuchungen diente uns nicht

---

*) In seiner Brochüre: „Die Beziehungen zwischen den Atomgewichten und der Natur der chemischen Elemente", 1870.

**) Journal d. Russ. Chem. Ges. 1869, S. 60.

das sogenannte Jodphosphonium, sondern ein Zinkphosphid, welches wir durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf eine ätherische Lösung von Zinkäthyl erhalten hatten. Zur Darstellung dieses interessanten Körpers verfuhren wir folgendermassen: Eine absolut ätherische Lösung von reinem Zinkäthyl, welche sich in einer mit Kohlensäure gefüllten Woulff'schen Flasche befand, wurde durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz abgekühlt, und sodann ein Strom trocknen Phosphorwasserstoffgases eingeleitet. Sehr bald beginnt die Ausscheidung eines pulvrigen weissen Niederschlages, der nach und nach bedeutend an Menge zunimmt; man kann auf diese Weise (wenn man die Temperatur nicht über — 4° C. steigen lässt) sämmtliches Zinkäthyl zersetzen, so dass die Flüssigkeit an der Luft nicht mehr raucht. Der erhaltene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt mit absolutem Aether möglichst rasch ausgewaschen und schliesslich unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Auf diese Weise dargestellt, bildet der Körper weisse leicht zerreibliche Stücken, die in grösserer Menge gesehen, einen Stich in's Citronengelbe zeigen. An der Luft riecht er stets nach Phosphorwasserstoff; bringt man eine kleine Quantität davon in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, und versucht dieselbe alsdann oberhalb auszuziehen, so tritt unfehlbar Verpuffung des Phosphorwasserstoffs mit der Luft in Röhrchen ein. In gut verschlossenen Gefässen hält sich jedoch der Körper unverändert. Mit kaltem Wasser zersetzt er sich sofort unter Phosphorwasserstoff-Entwicklung und Bildung von rein weissem Zinkoxydhydrat, welches sich leicht und ohne weitere Gasentwickelung in Salzsäure löst. Mit Salzsäure direct zusammengebracht, löst sich natürlich der Körper sofort unter starker Gasentwicklung auf; auf starke oder salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure geworfen, entzündet es sich sofort und verbrennt mit starker Phosphorflamme. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, scheidet sich Schwefel ab und gleichzeitig entwickelt sich schweflige Säure. Beim Erhitzen im Glasröhrchen entwickelt der Körper Phosphorwasserstoffgas und zurück bleibt ein dunkelbrauner Körper, der schwierig in Salzsäure unter Gasentwicklung löslich ist (Phosphorzink?). Merkwürdig ist noch der Umstand, dass, wenn man die ätherische Lösung von Zinkäthyl nicht wie angegeben abkühlt, sondern erwärmt man einen dunkelgelb bis hellbraun gefärbten Körper erhält, welcher mehr Zink zu enthalten scheint.

Die Analyse dieses Körpers bietet Schwierigkeiten dar, da es an der Luft beständig Phosphorwasserstoff aushaucht; einmal fanden wir (durch Oxydation mittelst Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr) einen Phosphorgehalt von 31,64 pCt. — die Formel des Dizincophosphid's ZnHP verlangt 31,88 pCt. P.

Dieser Körper zeichnet sich aus durch die Leichtigkeit, mit der

er sich mit Chloriden und Jodiden umsetzt. Mit Chloracetyl ist die Reaction äusserst heftig; eine Portion wurde mit Aether und Chloracetyl in einem zugeschmolzene: Rohre einige Tage sich selbst überlassen, nach welcher Zeit der Röhreninhalt aus einer farblosen ätherischen Schicht und einer zähen Flüssigkeit bestand, welche letztere einen festen gelben Körper eingeschlossen enthielt. Beim Oeffnen zeigte sich keine Spur von Druck; der Inhalt wurde mit Wasser in eine Schale gespült und erwärmt bis aller Aether verdunstet war, worauf der gelbe pulvrige Körper durch Waschen mit Wasser von Chlorzink befreit wurde. Er bildet so erhalten ein leichtes, schwefelgelbes in Wasser und Aether unlösliches Pulver, das sich beim Erhitzen an der Luft entzündet und mit starker Phosphorflamme verbrennt unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes. Die Analyse gab keine befriedigenden Resultate, der Phosphorgehalt wurde zu 17,89 pCt. gefunden.

Ebenso wie mit Chloracetyl zersetzt sich das Zinkphosphid mit Jodäthyl und Jodmethyl. Etwa 2 Gramm des Körpers wurden mit 10 Gramm Jodäthyl und überschüssigem Aether im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 150° C. erhitzt; schon nach $1\frac{1}{2}$ Stunden war die Zersetzung beendigt, der Röhreninhalt hatte sich in zwei Schichten gespalten, welche beide Krystalle absetzten, die ätherische von Zinkjodid, die untere dagegen das Jodzinkdoppelsalz der gebildeten Phosphorbase. Das umkrystallisirte Jodzinkdoppelsalz enthielt 8,24 pCt. Zn und 62,9 pCt. J, während die Formel des Triaethylphosphoniumzinkjodids: $2\left(\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\H\end{matrix}\right\}PJ\right) + ZnJ_2$: 8,01 pCt. Zn und 62,6 pCt. J verlangt. (Hierin liegt ein indirecter Beweis für die Richtigkeit unsrer Annahme, dass die oben beschriebene Zinkverbindung das Dizincophosphid: $\left.\begin{matrix}Zn''\\H\end{matrix}\right\}P$ ist). Beim Versetzen der wässrigen Lösung des Doppelsalzes mit Kalilauge wurde die Phosphorbase abgeschieden, welche sich sofort durch ihren ausnehmend widerlichen Geruch bemerklich machte. Das salzsaure Salz derselben war äusserst zerfliesslich und gab ein schön krystallinisches, leicht zersetzbares Platindoppelsalz.

Endlich möchte ich noch einiger Versuche gedenken, die wir angestellt haben, um Phosphorwasserstoff direct mit Jodmethyl oder Jodäthyl zu vereinigen. Durch Hinüberleiten eines Gemenges von Phosphorwasserstoffgas mit Jodmethyldampf über Platinschwamm war keine Vereinigung beider Körper zu bewirken, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100°; wohl aber fand eine solche statt, wenn man Jodmethyl oder äthyl mit dem Gase gesättigt längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess oder in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt. Hierbei konnte ausserdem keine Bildung von Jod-

phosphorium wahrgenommen werden (die doch hätte stattfinden müssen, wenn sich höher substituirte Phosphorbasen gebildet hätten), die erhaltenen Krystalle lösten sich leicht und ohne die mindeste Gasentwicklung in Wasser und scheint dieser Umstand zu beweisen, dass sich hier nur Monomethyl(äthyl)phosphoniumjodid $(CH_3)H_3PJ$ gebildet hatte. Es wurden noch folgende Versuche gemacht: 1) Jodmethyl wurde bei —10° C. mit Phosphorwasserstoff gesättigt und auf 100° erhitzt, desgleichen 2) eine Mischung von 1 Volumen Jodmethyl mit 1 Volumen einer gesättigten ätherischen Lösung von Jodzink, ebenfalls bei —10° C. mit Phosphorwasserstoff gesättigt. In beiden Fällen wurden schöne Krystalle erhalten; die Base wurde im Wasserstoffstrom nach Zusatz von Kalilauge abdestillirt und in Salzsäure aufgefangen. Das Goldchloriddoppelsalz krystallisirt prachtvoll in Octaëdern mit Würfelflächen, ist goldgelb und durchsichtig. Die Analyse schlug leider fehl, da sich beim Glühen des Salzes eine ziemliche Menge Gold mit verflüchtigt hatte; es wurde so erhalten: 45,8 p.C. Au, während die Formel $(CH_3)H_3PCl + AuCl_3$ 50.51 p.C. Au fordert.

Sättigt man in einem Frankland'schen Digestor Jodmethyl mit Phosphorwasserstoff, welchen man mittelst einer Druckpumpe bis zu etwa 10 Atmosphären hineinpumpt und erhitzt so während 6—8 Stunden auf 100°, so ist nach dem Erkalten beim Oeffnen kein Druck mehr wahrzunehmen; man findet am Boden des Digestors eine schmierige mit Krystallen durchsetzte Masse von gebildetem Phosphoniumsalz. Auch diese Masse löst sich in Wasser ohne Gasentwicklung auf mit Hinterlassung einer braunen schmierigen Substanz; mit Kalilauge versetzt, entwickelt sie einen ausnehmend widrigen Geruch nach freiem Phosphin. Dies letztere scheint übrigens ein Gas zu sein, welches sich äusserst leicht oxydirt und auch in seinen Verbindungen sich äusserst leicht zersetzt, dessen Verbindung mit Chlorwasserstoff ebenfalls sehr flüchtig ist — wenigstens entwickeln sich beim Eindampfen der salzsauren Lösung der Base auf dem Wasserbade fortwährend Dämpfe, die den Geruch der freien Base im höchsten Grade zeigen, und der krystallinische Rückstand, den man schliesslich erhält, ist nur ein sehr geringer.

Die Schwierigkeiten, die sich der Beschaffung grösserer Mengen Materials entgegenstellen, sind demnach keine geringen, um so mehr, als auch die Anwendung des Frankland'schen Digestors Vorsicht erheischt (das Kupfer desselben scheint angegriffen zu werden); als wir endlich so weit waren, dieselben einigermassen überwinden zu können, mussten wir die Versuche unterbrechen, ohne seitdem Gelegenheit gehabt zu haben, dieselben wieder aufnehmen zu können. Wenn diese Versuche auch nicht als abgeschlossen angesehen werden können, so scheint mir immer das Resultat von Interesse zu sein, dass der Phosphorwasserstoff — ganz wie Ammoniak — sich schon

bei gewöhnlicher Temperatur direkt mit Jodmethyl und Jodäthyl vereinigt, und mit dem Dizincophosphid ist ein Mittel an die Hand gegeben, um auch den Säureamiden entsprechende phosphorhaltige Verbindungen darzustellen und von da aus weiter zu versuchen, ob man auch den Nitrilen und Cyanverbindungen analoge Phosphorverbindungen erhalten kann.

Correspondenzen.

110. R. Gerstl aus London am 15. April.

Die folgenden Mittheilungen sind aus den Verhandlungen der Chemischen Gesellschaft zu berichten:

„Ueber die Bildung von Sulfosäuren," von Dr. Armstrong. Durch Einwirkung von Hydrochlorschwefelsäure, SO_3HCl, auf Benzol erhielt Knapp*) Sulfobenzid und geringe Mengen von Sulfobenzolchlorid und Sulfophenylsäure. Dr. Armstrong hat nun eine Reihe von Versuchen über die Reaction der Hydrochlorschwefelsäure auf einige organische Verbindungen angestellt, um womöglich die Bedingungen kennen zu lernen, unter welchen die eine und unter welchen die andere der obigen Reactionen einträte. Brombenzol mit SO_3HCl behandelt, gab als Hauptproduct Bromsulfophenylsäure, während Dibromsulfobenzid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_6H_4Br\end{matrix}\right\}SO_2$, in geringerer Menge auftrat, und von Bromsulfobenzolchlorid — wenn dies überhaupt sich bildete — nur Spuren existiren konnten. Somit ist die Reaction von Hydrochlorschwefelsäure auf Brombenzol einigermassen verschieden von der auf Benzol, in welchem Falle Sulfobenzolsäure nur in sehr kleiner Menge sich erzeugt. — Bei Behandlung von Nitrobenzol mit SO_3HCl erhielt der Verfasser Nitrosulfobenzolsäure, nebst einer schwarzen theerigen Masse, die vielleicht Dinitrosulfobenzol enthalten haben mochte. Die Nitrosulfobenzolsäure musste der Reinigung unterworfen werden, und im Gange dieser Operation wurde sie zur Amidosäure reducirt. Schmitt**) erhielt durch Einwirken von concentrirter Schwefelsäure auf Nitrobenzol und subsequente Reduction des Productes zur Amidosäure eine Amidosulfophenylsäure isomer mit Sulfanilsäure gewonnen aus Amidobenzol durch concentrirte Schwefelsäure. Schmitt's Säure krystallisirt mit anderthalb Molecülen Wassers, Sulfanilsäure mit blos einem. Dr. Armstrong glaubt, dass das von ihm erhaltene Product nicht Sulfanilidsäure sei, — es ist viel zu löslich in Wasser und krystallisirt in verschiedener Form,

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 41.
**) Ann. Chem. Pharm. CXX., 168.

doch andrerseits hat es nur 1 Molecul Krystallwasser. Es dürfte somit nöthig sein, dieses Product direct mit Schmitt's Säure zu vergleichen, um zu erfahren, ob durch Einwirkung von H_2SO_4 und von SO_3HCl auf Nitrobenzol identische oder isomere Producte hervorgebracht werden. — Nitrophenol, die flüchtige Modification, lieferte mit Hydrochlorschwefelsäure Nitrosulfophenolsäure. Die nichtflüchtige Modification giebt in dieser Weise keine Sulfosäure. Es ist der Meinung der Verfassers zufolge wohl nicht unwahrscheinlich, dass die Sulfosäure sich wohl bildet, dass sie aber durch Wasser in Nitrophenol und Schwefelsäure zerlegt wird. — Naphtalin und SO_3HCl gaben Sulfonaphtalsäure, aber keine merkliche Menge der dem Sulfobenzid analogen Verbindung. Die Sulfonaphtalsäure wurde in das Kalksalz überführt, um zu sehen, ob die Säure die α- oder die β-Modification wäre. Das β-Salz krystallisirt wasserfrei, das α-Salz mit 2 Moleculen Wasser, was im Hundert 7.3 ausmacht; das hier besprochene Salz enthielt 3.6 pCt. Wasser, welche Zahl eine Mischung der zwei isomeren Salze vermuthen lässt; — wahrscheinlich wird zuerst die α-Säure gebildet, die dann durch Erhitzen in die β-Art übergeht. — Die hier erwähnten Resultate führen den Verfasser zu dem Schlusse, dass die so zu sagen normale Reaction der Hydrochlorschwefelsäure in der Bildung von Sulfosäuren besteht; hierbei wird das Chlor der SO_3HCl durch einen Wasserstoff aus dem der Reaction unterzogenen Körper fortgeführt; nur unter gewissen Bedingungen wird nebst dem Chlor auch Hydroxyl herausgenommen. Dr. Armstrong hofft durch weitere Versuche diese Bedingungen zu ermitteln.

„Ueber verbranntes Eisen und verbrannten Stahl", von W. M. Williams. Eisen, das durch Wiedererhitzen schadhaft geworden ist, wird von den englischen Werkleuten als „verbranntes Eisen" bezeichnet. Es ist brüchig, krystallinisch im Korn, und zeigt nicht mehr den faserigen Charakter guten Schmiedeeisens. Wird Stahl erhitzt und dann plötzlich abgekühlt, so erlangt er bekanntermassen Härte und Sprödigkeit, welche Eigenschaften er aber durch das sogenannte Adouciren wieder verliert. Hat man aber das Erhitzen bis zur Weissgluth gesteigert, so gewinnt der Stahl durch blosses Wiedererhitzen und subsequente allmälige Abkühlung nicht wieder seine frühere Zähigkeit; er verbleibt spröde und brüchig, ausgenommen er wird in der Schweisshitze gehämmert oder gerollt. Verbrannter Stahl zeigt auf der Bruchfläche ein grobes, krystallinisches Korn, und runde muschlige Flecken, welche von den Eisenarbeitern „Krötenaugen" (toads eyes) genannt werden. Hr. Williams hatte Gelegenheit, in einigen grossen Eisenwerken alle Umstände bei dem „Verbrennen" vor Eisen und Stahl sorgfältig beobachten zu können. Er fand, dass verbranntes Eisen durch seine ganze Masse Eisenoxyd vertheilt enthält und dass verbrannter Stahl bedeutend ärmer an Kohle

ist, als guter Stahl. Beide Erscheinungen sind einer durch das Innere der Masse sich verbreitenden Oxydation zuzuschreiben. Dass glühendes Eisen in kürzester Zeit von Sauerstoff durchdrungen wird, ist durch die Versuche von Deville, Troost und Graham festgestellt worden. Im Stahle beschützt natürlich die Kohle das Metall gegen den Sauerstoff; in diesem Falle bildet sich hauptsächlich Kohlenoxyd. Denkt man sich nun ein Stück Stahl, das eine Temperatur besitzt, welche am günstigsten ist für die Endosmosis des Sauerstoffs und die Exosmosis des Kohlenoxydes, plötzlich abgekühlt, so muss wohl durch das Zurückhalten des Kohlenoxydes eine Art von molecularer Desintegration eintreten, deren sichtbares Resultat die „Krötenaugen" wären. Die Ansicht scheint Bestätigung zu finden in dem Umstande, dass verbrannter Stahl durch Rollen, Walzen und Hämmern zurecht gebracht werden kann.

„Ueber ein Wasser von den Westwille-Kohlenschichten, Neuschottland," von Prof. How. Diese Mittheilung bespricht das Verhältniss der Zusammensetzung eines Wassers zu der geologischen Formation seines Ursprunges.

In der *Royal Society* kam auf chemischem Gebiete nur die folgende Mittheilung vor: „Ueber Nitroorcin," von Dr. Stenhouse. Die Einwirkung von Salpetersäure auf Orcin ist bereits von mehreren Chemikern studirt worden, allein mit verhältnissmässig geringem Erfolge. Fügt man feingepulvertes Orcin zu starker Salpetersäure, die durch eine Kältemischung kühl gehalten ist, so löst sich das Orcin mit lichtbrauner Farbe, ohne irgend welche Spuren von salpetrigen Dämpfen zu entwickeln. Tröpfelt man diese Lösung langsam in bis auf -10^0 abgekühlte concentrirte Schwefelsäure, so wird die Mischung zähe, teigig. Wird die teigige Masse in eine grosse Menge kalten Wassers gebracht, so scheidet sich das Nitroorcin als hellgelbes krystallinisches Pulver ab, frei von irgend harzigen Stoffen. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser kann dieser Nitrokörper in grossen gelben Nadeln erhalten werden. Nitroorcin ist leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und in Benzol, minder löslich in Schwefelkohlenstoff, und noch weniger in Aether. Es färbt, gleich der Pikrinsäure, die Haut gelb, ist aber ohne Geschmack. Es beginnt bereits bei 100^0 sich zu verflüchtigen, schmilzt bei 162^0, wonach es aber sich unter Explosion zersetzt. Kochende concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelgelber Farbe, und von kochender Salpetersäure wird Nitroorcin unter Entwicklung von Salpetrigsäure und mit Bildung von Oxalsäure gelöst. Die letztere Reaction wurde schon von Schunck beobachtet. Mit unterchlorigsaurem Kalk liefert es bei gewöhnlicher Temperatur Chlorpikrin. Die Analyse des Nitroorcin und das Studium einiger seiner Salze führen zur Formel $C_7H_5(NO_2)_3O_2$. Es ist eine kräftige Säure, der Pikrinsäure ähnlich

in vielen Beziehungen, jedoch verschieden von derselben durch die grössere Löslichkeit ihrer Salze. Dr. Stenhouse bezeichnet den neuen Körper als Trinitroorcinsäure.

In der *Manchester Philos. Society* las Dr. Schunk vor Kurzem einen Aufsatz über den von ihm entdeckten gelben Farbstoff, der stets dem künstlichen Alizarin beigemengt gefunden wird, und dem er den Namen Anthraflavinsäure giebt. Um dieselbe abzuscheiden, wurde folgendermassen verfahren: Das commercielle künstliche Alizarin wurde mit verdünntem Aetznatron behandelt, wodurch der grösste Theil sich löste; es blieb eine kleine Menge eines gelben Pulvers zurück, das nach Waschen und Trocknen beim Erhitzen Anthrachinonkrystalle gab. Zur Natronlösung ward Säure im Ueberschusse gesetzt, wodurch ein voluminöser, braungelber Niederschlag erzeugt wurde. Der Niederschlag ward filtrirt und in kochendem Alkohol gelöst, aus dem beim Erkalten nahezu reines Alizarin in glimmerähnlichen Schuppen sich abschied. Die Mutterlauge enthielt natürlich noch Alizarin, das durch essigsaures Blei gefällt wurde. Die vom Blei-Niederschlage getrennte Flüssigkeit wurde verdampft und so ein gelbbrauner Rückstand erhalten, der zum grössten Theile die neue Säure enthielt. Um sie von den verschiedenen Begleitern abzusondern, ward der Rückstand nach Waschen mit Wasser und mit Alkohol in Aetznatron gelöst, die Lösung gekocht und derselben Chlorbarium zugesetzt. Die filtrirte Lösung schied beim Erkalten das krystallinische Barytsalz der Säure ab. Dies Salz ward durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt und durch Salzsäure zersetzt, wodurch die Anthraflavinsäure in citronengelben Flocken ausgeschieden wurde. Die Flocken wurden nach Waschen in kochendem Alkohol gelöst, aus welcher Lösung die Säure in gelben, seidenfeinen Nadeln herauskrystallisirte. Die Anthraflavinsäure ist löslich in Alkohol und Aether, weniger in kochendem Wasser, und gar nicht in kaltem Wasser, in Benzol und in Schwefelkohlenstoff. Sie bildet mit den Alkalien und den alkalischen Erden und einigen schweren Metallen entschieden characterisirte Salze, doch ist sie im Ganzen eine schwache Säure, da die meisten ihrer Verbindungen sich leicht zersetzen. Jene Verbindungen die in Wasser löslich sind, geben gelbe Lösungen, niemals rothe. Es ist die Gegenwart dieser Säure in Rohalizarin, welche die Farbe der alkalischen Lösungen dieses letzteren beeinflusst, — das den Lösungen des reinen Alizarins eigenthümliche Violet in Roth umwandelt. Aus demselben Grunde zeigte auch das Spectrum einer Lösung von rohem Alizarin die Absorptionslinien minder deutlich als eine Lösung reinen Alizarins. Alkalische und alkoholische Lösungen der Anthraflavinsäure haben übrigens keine Absorptionsbänder, sondern schneiden nur das blaue Ende des Spectrums ab, allein eine Lösung der Säure in concentrirter Schwefelsäure zeigt ein breites, scharf-

begrenztes Band zwischen Blau und Grün. Obgleich die Verbindungen der Anthraflavinsäure intensiv gelb gefärbt sind, so besitzt doch keine derselben färbende Eigenschaften. Die Säure ist zweibasisch und ihre Formel, wie solche aus der Untersuchung des Silber- und des Bariumsalzes sich ergiebt, ist $C_{15}H_{10}O_4$. Schunck betrachtet diese Säure als ein Alizarin, in welchem ein Wasserstoff durch ein Methyl ersetzt ist. Dass die beiden Körper nicht nur scheinbar, ihren Formeln zufolge, sondern in Wirklichkeit in nahen Beziehungen zu einander stehen, ist dadurch bewiesen, dass Anthraflavinsäure durch Behandlung mit Aetzkali-Alizarin liefert. In welcher Weise die Säure mit ihren 15 Atomen Kohlenstoff aus Anthracen mit bloss 14 Atomen Kohlenstoff sich bildet, ist freilich schwer zu begreifen. Schunck dachte anfangs, dass das von ihm benutzte Alizarin von einem Anthracen herstammen möchte, dem vielleicht ein höherer Kohlenwasserstoff, etwa Methylanthracen, $C_{15}H_{12}$, beigemengt gewesen wäre; allein Hr. Perkin, aus dessen Fabrik das Alizarin stammte, versichert, dass es aus absolut reinen Anthrachinon bereitet worden ist. Um nun den der Anthraflavinsäure zugehörigen Kohlenwasserstoff näher kennen zu lernen, hat Schunck dieselbe mit etwa dem 50fachen Gewichte gepulverten Zinkes erhitzt; er erhielt ein krystallinisches Sublimat, dass in den meisten seiner Eigenschaften dem Anthracen gleichkam; doch da wegen Mangels an hinreichendem Materiale keine Analyse des reducirten Körpers vorgenommen werden konnte, so zögert Schunck denselben für identisch mit Anthracen zu erklären. Sollte diese Vermuthung sich als Thatsache erweisen, so würde dies entgegen sein der Behauptung von Gräbe und Liebermann, der zufolge ein Kohlenwasserstoff, erhalten durch Einwirkung von Zink auf einen organischen Körper, eben soviel Atome Kohlenstoff enthalte, als die ursprüngliche Substanz.

---

110. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

O. Chalandre sen., Paris. „Behandlung von Erzen."
Datirt 9. August 1870.

Die Erfindung bezieht sich auf die Extraction von Metallen, die mit Schwefel, Arsenik oder Antimon verbunden vorkommen. Der Process gründet sich auf den Umstand, dass Eisenchlorid in Gegenwart von Luft und Wasser die Schwefel-, Arsen-, und Antimonverbindungen von Metallen, wie Eisen- und Kupferpyrit, Kobalt- und Nickelschwefelarten, Schwefelantimon, Blei- und Silberschwefelantimon u. s. w. sehr gut zersetzt. Das Eisenchlorid wird zu Eisenchlorür reducirt und die Metalle werden in Chloride verwandelt. Das Eisen-

chlorür wird durch den Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs wieder zu Chlorid, und so fort. Sind unter den zu verarbeitenden Erzen nur wenig Schwefelerze, so ist es vortheilhaft von Zeit zu Zeit etwas freie Säure, etwa Salpetersäure, zuzusetzen um die Reconstitution des Eisenchlorides zu bewerkstelligen. Sind aber Eisen- oder Kupferpyrite vorhanden so ist es blos nöthig Kochsalz zuzufügen, da durch das Eisenchlorid und die atmosphärische Luft der Schwefel der Erze zu Schwefelsäure oxydirt wird, was dann die Bildung von schwefelsaurem Eisenoxyd (oder Kupferoxyd bezüglich) zur Folge hat. Dieses letztere wird unter dem vereinigten Einflusse von $NaCl$ und H_2O in Fe_2Cl_3 überführt, das sodann den Process der Reduction der Erze weiter fortführt. Bei der letztorwähnten Reaction bildet sich natürlich auch schwefelsaures Natron, und somit ist diese Methode der Erzscheidung gleichzeitig auch eine vortheilhafte Darstellungsart für dieses Salz.

2283. C. Wigg, Liverpool. „Fabrikation von Schwefelsäure." Datirt 18. August 1870.

Die Erfindung besteht in dem Einleiten eines Gemenges von atmosphärischer Luft und Wasserdampf in die Bleikammer, in der das Schwefligsäuregas sich befindet.

2293. D. H. Lowry, Runcorn, England. „Fabrikation von Schwefelsäure." Datirt 19. August 1870.

Die als neu reclamirte Verbesserung ist, wie im vorigen Falle, die Oxydation der schwefligen Säure mittelst des atmosphärischen Sauerstoffs, das gleichzeitig mit einem Dampfstrahle in die Bleikammern und auch in den Verbrennungsraum des Schwefels geführt wird. Der Vortheil besteht in der bedeutenden Ersparniss an Salpeter.

2382. C. Morfit, Baltimore, Vereinigte Staaten. „Eine verbesserte Legirung." Datirt 1. September 1870.

33 Theile Nickel und 34 Theile Kupfer werden mit etwas Borax vermengt in einem Graphittiegel zum Schmelzen gebracht, zur geschmolzenen Masse unter stetigem Umrühren fernere 33 Theile Kupfer zugesetzt, und die so erhaltene Legirung wird dann in Stäbchen gegossen.

2399. E. A. Parnall, Swansea, England. „Sodafabrikation." Datirt 2. September 1870.

Die Lösung von Rohnatron, wie solche bei der Darstellung aus schwefelsaurem Natron erhalten wird, ist ziemlich verunreinigt, wesentlich mit Schwefelnatrium, und da dieses Schwefeleisen in Lösung hält, so ertheilt es dem Rohnatron eine schmutzige Farbe. Das Schwefel-

natrium zu entfernen, wird der Lösung kohlensaures Zinkoxyd vermengt mit Zinkoxyd zugesetzt, wodurch unlösliches Schwefelzink und kohlensaures Natron oder Aetznatron gebildet werden. Das Zinkoxyd sowohl als das kohlensaure Salz werden frisch in Anwendung gebracht, so wie man selbe durch Präcipitation gewinnt, und nicht erst vorher getrocknet.

2435. E. S. Southby, Shotts, Schottland. „Destillation von Mineralölen." Datirt 8. September 1870.

Diese Erfindung bezieht sich ausschliesslich auf die Construction der Destillirgefässe., wodurch Verflüchtigung und Condensation gut von statten gehen.

2458. H. F. Howell, St. Catherines, Canada. „Petroleum-Destillation." Datirt 12. September 1870.

Auch hier handelt es sich vorzugsweise um mechanische Verbesserungen. Unter anderem wird der Destillationskessel mit einem Vacuum in Verbindung gesetzt, in welchem der eintretende Strahl von Petroleum mit Strömen von Wasserdampf in Berührung kommt, wodurch das Oel, den Worten der Patentbeschreibung zufolge, „atomisirt", d. h. seine moleculare Beschaffenheit zerstört wird.

2469. H. Deacon, Widnes, England. „Chlorgewinnung." Datirt 13. September 1870.

Säulen oder Thürme von Eisen oder Ziegelwerk werden mit Stücken von gebranntem Thon, die mit einem passenden Reagens, etwa einer Lösung von Kupfervitriol, getränkt sind, aufgefüllt, und durch diese Kanäle wird ein erhitztes Gemenge von Salzsäuregas und atmosphärischer Luft, oder anstatt des letzteren auch Sauerstoff, geleitet. Das Ergebniss der Operation ist die Freisetzung des Chlors.

2476. H. Deacon, Widnes, England. „Darstellung von Bleichkalk." Datirt 14. September 1870.

Das über den Kalk geleitete Chlor wird vorher mit irgend einem inerten Gase verdünnt, und die Passage der vermischten Gase so eingerichtet, das das an Chlor reichere Gasgemenge über Kalk geht, welches bereits das meiste Chlor absorbirt hat, und das an Chlor ärmere über am wenigsten Chlor enthaltenden Kalk streicht.

Für die nächste Sitzung (24. April) ist angekündigt:

A. Schröder: 1) Ueber Valeraldehyd,
2) Ueber Dampfdichte.

A. W. Hofmann: Ueber Phosphorverbindungen.

Berichtigungen.

In No. 5, Seite 221, Zeile 8 lies: „(NOH^1) (SO_3K) statt „$(NO_2H^1) . (SO_3K)$."
Seite 222, Zeile 30 lies: „Sulfaminsäuren" statt „Sulfaminsäure."
Seite 222, Zeile 31 lies: „Sulfammonsäuren und Sulfoxyazosäuren" statt Sulfaminsäuren".

Sitzung vom 24. April 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Der Präsident macht darauf aufmerksam, dass Hr. Prof. Poleck aus Breslau und Hr. Prof. Gräbe aus Königsberg, beide auswärtige Mitglieder der Gesellschaft, zugegen seien; derselbe legt ferner die Todesanzeige des in Wien verstorbenen Directors der k. k. geologischen Reichsanstalt, des Hrn. Dr. Wilhelm Ritter von Haidinger, vor und verliest einen Brief von Hrn. Charles Antoine (Paris), worin derselbe seinen Austritt aus der Gesellschaft meldet.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied

Herr C. Herrmann, Berlin;

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

John Ferguson, Glasgow.
B. Miedema, Apotheker, Arnheim.
H. Vohl, Dr. phil., Cöln.
Alfr. Wolf, Dr. phil., Pommritz.

Der Präsident erwähnt dann nochmals dankend der reichen Gaben an Desinfectionsmitteln, welche chemische Fabrikanten während des nunmehr beendeten Krieges dem Vorstande der Gesellschaft auf dessen Aufforderung zur Verfügung gestellt haben und verliest ein darauf bezügliches Dankschreiben, welches Hr. Prof. Hofmann im Auftrage des Vorstandes an die englischen Fabrikanten gerichtet hat.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

1) Der Naturforscher, Wochenblatt. Von Dr. W. Sklarek. (Geschenk der Verlags-Buchhandlung.)
2) Ueber Spectralanalyse von Dr. Hermann Cochius. (Geschenk des Hrn. Verfassers.)
3) Medicinisch-Chemische Untersuchungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie zu Tübingen. Herausgegeben v. Dr. F. Hoppe-Seyler.
4) Ricerche analitiche sulle terre coltivabili del territorio di monfalcone dal Dr. Antonio Gregori.
5) Verhandlungen der k. k. geologischen Reichs-Anstalt. (Sitzung vom 28. März 1871.)

Mittheilungen.

112. L. Schäffer. Ueber Bromal und Nebenproducte der Bromalfabrikation.

(Vorgetragen vom Verf. in der Sitzung vom 20. März.)

Im Laufe des vergangenen Jahres hatte ich in der Fabrik des Hrn. E. Schering Gelegenheit, wiederholt Bromalhydrat in grösseren Mengen darzustellen. Es werden bei dieser Fabrikation bedeutende Quantitäten von Nebenproducten erhalten, die, ebenso wie das Bromal selbst, schon von Loewig*) einem genaueren Studium unterworfen worden sind. Ein erneutes Interesse gewannen diese Producte einerseits durch die Arbeit von Krämer**) über die Nebenproducte eines ähnlichen Fabrikationszweiges, der Darstellung von Chloral, in denen eine ganze Reihe von Körpern in ungeahnten Mengen aufgefunden worden sind, andererseits durch den Umstand, dass bei der Bereitung des Bromals Loewig's Verfahren wesentlich modificirt ward.

Die Einwirkung des Broms auf den Alkohol fand abweichend von Loewig in der Weise statt, dass das Brom gasförmig und in relativ geringerer Menge dem Alkohol zugeführt wurde: es beschleunigt dieses Verfahren die Reaction bedeutend und schliesst die Bildung bromirter Bromäthyle möglichst aus.

Das Rohproduct der Reaction ward zuerst im Dampf-, später im Sandbade der Destillation unterworfen. Der im Dampfbade übergegangene Theil bestand aus Bromäthyl, Bromwasserstoff, geringen Mengen Essigäthers und etwas unverbrauchtem Brom. Der nicht übergegangene Theil gliederte sich bei weiterem Erhitzen in drei verschiedene Gruppen.

1) die Fraction von 100 — 130°, hauptsächlich aus wässeriger Bromwasserstoffsäure bestehend;
2) von 165 — 180°, Bromal und eine ölige in Wasser unlösliche Flüssigkeit;
3) ein kleiner über 180° unter theilweiser Zersetzung siedender Theil.

Aus der Fraction von 165 — 180° wurde das Bromal abgeschieden und durch Mischen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren reines Bromalhydrat dargestellt.

Das Bromal sowohl, als auch das Bromalhydrat sind von Loewig schon so genau beschrieben worden, dass ich dessen Angaben bestätigen und nur in einzelnen Punkten erweitern kann. Das Bromal siedet ohne Zersetzung bei 172 — 173°; bei — 20° ist es noch flüssig. Das

*) Ann. Chem. Pharm. 8. p. 288.
**) Diese Berichte III. p. 257

Hydrat schmilzt bei 53,5° (nicht schon durch die Wärme der Hand — Loewig), es ist nicht unzersetzt destillirbar, sondern zerfällt bei der Destillation in Wasser und Bromal. Von 100 — 110° geht fast nur Wasser über, dann steigt das Thermometer rasch bis zum Siedepunkt des Bromals.

Wird Bromal mit absolutem Alkohol gemischt, so entsteht unter starkem Erwärmen Bromalalkoholat, ein in dicken Nadeln krystallisirender Körper, der bei 44° schmilzt, scharf und stechend riecht und die Schleimhäute heftig reizt. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Bei der Destillation verhält es sich ganz wie das Hydrat, es zerfällt in Alkohol und Bromal. Die Analyse führte zu der Formel $C_2Br_3OH + C_2H_6O$.

Schüttelt man eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium mit Bromal, so entsteht schwefligsaures Bromalnatrium, das sich in kleinen Krystallen ausscheidet, die durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten werden. Die Verbindung bildet kleine, durchsichtige, farblose, blättrige Krystalle. Eine Natriumbestimmung gab 6,47%, die theoretische Menge beträgt 6,18%.

Der in Wasser unlösliche Theil der Fraction 165 — 180° enthält noch viel Bromal, das ihm durch Schütteln mit Wasser nur schwierig zu entziehen ist. Nach oft wiederholtem Schütteln erhält man schliesslich eine angenehm, chloroformartig riechende Flüssigkeit, die grösstentheils unter geringer Zersetzung von 145—160° siedet. Sie ist Bromoform. Aus dem übrig bleibenden Rückstande scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle von dem weiter unten beschriebenen Tebrabromkohlenstoff ab.

Der Destillationsrückstand des Rohproductes (der über 180° siedende Theil) wurde mit Wasser vermischt. Es entstanden zwei Schichten, eine saure, wässerige Lösung und eine ölige schwere Flüssigkeit. Die wässerige Lösung ward mit kohlensaurem Barium neutralisirt, zur Krystallisation gebracht und die ausgeschiedenen Krystalle durch Behandeln mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Das so erhaltene Salz bildete grosse, durchsichtige säulenförmige Krystalle, und war die Bariumverbindung einer bromhaltigen organischen Säure. Das bei 105° getrocknete Salz gab bei der Analyse Zahlen, die mit denen für bibromessigsaures Barium übereinstimmen.

	Gefunden.		Berechnet.
C	8,12	—	8,12
H	0,57	—	0,34
Br	—	56,26	56,04
Ba	—	—	23,79, 24,01, 23,93, 23,95.

Zur Darstellung der freien Säure ward das Bariumsalz mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure zersetzt und die abfiltrirte Lösung zuerst im Wasserbade, später im Vacuum über Schwefelsäure eingeengt.

Nach mehreren Tagen erstarrte der ganze Rückstand zu einer blättrig krystallinischen Masse.

Die Bibromessigsäure ist von Perkin und Duppa*) schon vor längerer Zeit durch Bromirung der Monobromessigsäure dargestellt und beschrieben worden. Die Angaben dieser Chemiker differiren aber öfters mit meinen Beobachtungen, ich lasse deshalb eine Beschreibung der Säure und einiger ihrer Salze folgen.

Bibromessigsäure. Diese Säure bildet dicke weisse krystallinische Massen, die sich nicht in ausgebildeten einzelnen Krystallen erhalten lassen, da die Säure erst dann fest wird, wenn die letzte Spur des Lösungsmittels entfernt ist. An der Luft zieht sie äusserst schnell Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer syrupdicken Flüssigkeit. In Alkohol und Aether ist sie ebenfalls leicht löslich. Sie schmeckt stark sauer und riecht schwach nach Essigsäure, ihre Dämpfe reizen die Schleimhäute heftig. Bei 232—234° siedet sie, erleidet aber dabei eine geringe Zersetzung. Der Schmelzpunkt der bei dieser Temperatur destillirten Säure wurde nicht constant gefunden, da sie während der kurzen Zeit, die zu den nöthigen Manipulationen erforderlich ist, schon Feuchtigkeit anzieht; die meisten Beobachtungen ergaben 45—50°. Eine nicht vollkommen reine Säure erstarrt im Vacuum gar nicht oder nur erst nach langer Zeit; es gelingt aber eine solche Säure sofort zum Krystallisiren zu bringen; fügt man concentrirte Schwefelsäure zu, so sammelt sich die Bibromessigsäure in öligen Tropfen am Boden des Gefässes an und krystallisirt nach wenigen Minuten.

Die Salze der Bibromessigsäure sind mit Ausnahme des Silber- und Quecksilberoxydul-Salzes in Wasser und Alkohol leicht löslich und zeichnen sich durch ihr Krystallisationsvermögen aus; dies letztere gilt besonders vom Kalium-, Ammonium- und Bariumsalze. Man erhält die löslichen Salze entweder durch Neutralisiren der Säure mit den betreffenden Carbonaten oder durch Wechselzersetzung des Bariumsalzes. Das schwerlösliche Silber- und Quecksilberoxydulsalz werden durch Fällen der salpetersauren Salze mit verdünnter Bibromessigsäurelösung erhalten.

Bibromessigsaures Kalium, $2C_2HBr_2O_2K + H_2O$, bildet grosse, durchsichtige, luftbeständige, säulenförmige Krystalle.

Bibromessigsaures Ammonium bildet weisse, durchsichtige, luftbeständige Säulen.

Bibromessigsaures Barium, $(C_2HBr_2O_2)_2Ba + 4H_2O$, grosse, glänzende, farblose, durchsichtige Säulen. Es verwittert an der Luft sehr schnell.

Bibromessigsaures Blei, $(C_2HBr_2O_2)_2Pb$, glänzende, kleine,

*) Ann. Chem. Pharm. 108, S. 106 u. 110, S. 115.

weisse, sternförmig gruppirte Nadeln; es schmeckt süsslich metallisch, ähnlich wie Bleizucker und ist wasserfrei.

Bibromessigsaures Silber, $C_2HBr_2O_2Ag$, kleine, nadelförmige, weisse, in Wasser schwerlösliche, am Lichte sich schwärzende Krystalle. Beim gelinden Erwärmen verpufft es unter Bildung von Bromsilber. Beim Aufbewahren erleidet es allmälig dieselbe Zersetzung. Mit Wasser gekocht scheidet es ebenfalls Bromsilber ab.

Bibromessigsaures Quecksilberoxydul bildet kleine, weisse, glänzende, blätterige Krystalle, die sich beim Erwärmen mit Wasser wie das Silbersalz verhalten.

Bibromessigsäure-Aethyläther wird erhalten, wenn man eine alkoholische, mit Schwefelsäure versetzte Lösung der Bibromessigsäure einige Zeit am aufsteigenden Kühler kocht, mit Wasser versetzt, den ausgeschiedenen Aether wäscht, trocknet und rectificirt. So dargestellt bildet er eine farblose, ölige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem, an Pfefferminzöl erinnerndem Geruche. Er reizt die Schleimhäute fast nicht. Bei 192° siedet er constant und ohne Zersetzung. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet.
C	19,37 —	19,51
H	2,18 —	2,03
Br	— 64,93	65,04.

Wird der Aether mit alkoholischem Ammoniak gelinde erwärmt, so scheiden sich nach dem Erkalten lange, zerbrechliche, glänzende, nadelförmige, bei 156° schmelzende Krystalle von Bibromacetamid ab.

Der ölige, in Wasser unlösliche Theil des hochsiedenden Rückstandes erstarrt beim starken Abkühlen zu einer krystallinischen Masse. Nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier wurden die Krystalle in Alkohol gelöst, mit Thierkohle behandelt und aus der entfärbten Lösung mit Wasser ausgefällt. Der so entstandene Niederschlag ward in warmem Alkohol gelöst und die Lösung mit so viel Wasser versetzt, dass die entstandene Trübung beim Umrühren eben wieder verschwand. Nach dem Erkalten war die ganze Flüssigkeit von Krystallen durchsetzt. Der so erhaltene Körper bildet weisse, dünne, stark glänzende, zerbrechliche, durchsichtige, blättrige Krystalle, von eigenthümlich süsslich gewürzhaftem Geruch und Geschmack. Er ist in Wasser unlöslich, löslich hingegen in Alkohol, Aether und Chloroform, er schmilzt bei 92,5° und siedet fast ohne Zersetzung bei 188—189°, sublimirt aber schon bei viel niederer Temperatur. Die Analyse gab Zahlen, die mit denen des Tetrabromkohlenstoffs CBr_4 übereinstimmten.

	Gefunden.		Berechnet.
C	3,74		3,61
H	0,20		—
Br	—	96,37, 96,26	96,38.

Der vierfach Bromkohlenstoff ist neuerdings von Th. Bolas und Ch. E. Groves*) dargestellt und beschrieben worden. Bis auf die geringe Differenz des Schmelzpunktes (91° Bolas und Groves) fand ich deren Angaben mit meinen Beobachtungen übereinstimmend.

Da es mir gelungen war, aus den Producten der Einwirkung von Brom auf Alkohol Essigsäure (in Form von Essigäther) und Bibromessigsäure abzuscheiden, so lag die Annahme nahe, dass auch Mono- und vielleicht sogar Tribromessigsäure vorhanden sein könnten. Es ist mir indessen nicht gelungen, die eine oder die andere dieser Säuren aufzufinden, wohl aber habe ich die Tribromessigsäure durch Oxydation von Bromal erhalten können. Mit derselben Leichtigkeit, mit der Chloral beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Trichloressigsäure übergeht, oxydirt sich Bromal unter diesen Bedingungen zu Tribromessigsäure.

Um diese Säure darzustellen, löst man Bromal in rauchender Salpetersäure und erwärmt die Lösung schwach. Nach mehrstündigem Stehen ist die Reaction beendet, und bei einem nicht zu grossen Ueberschuss von Salpetersäure hat sich die Tribromessigsäure in kleinen, glänzenden, blättrigen Krystallen abgeschieden. Die Krystalle werden von der Salpetersäure getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt.

So dargestellt bildet die Tribromessigsäure tafelförmige, durchsichtige, farblose, stark glänzende Krystalle, die vollkommen luftbeständig sind. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und lässt sich aus den Lösungen in Krystallen erhalten. Sie schmeckt und reagirt stark sauer und ist geruchlos, die Dämpfe sind erstickend und riechen schwach nach Essigsäure. Sie schmilzt bei 130° und siedet unter Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff bei 245°.

Hr. Dr. P. Groth hat die Güte gehabt, eine krystallographische Bestimmung zu machen, und theilt mir darüber Folgendes mit.

Krystallsystem monoklinisch, Combination eines Prisma $p = \infty P$, mit der Basis $c = oP$, nach letzterer tafelartig. Spaltbar vollkommen nach einem hinteren Hemidoma $x = -P\infty$.

Winkel: $p : p = 111^0\ 11'$
$p : c = 109^0\ 54'$
$c : x = 107^0\ 42'$

Die Messungen sind nur approximative.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

*) Ann. Chem. Pharm. 154, S. 60.

	Gefunden.	Berechnet.
C	8,16	8,08
H	0,58	0,34
Br	80,78	80,81.

Die Salze der Tribromessigsäure sind bis auf das Silber- und Quecksilberoxydulsalz in Wasser und Alkohol leicht löslich, werden aber in den Lösungen schon durch gelindes Erwärmen in Bromoform und das betreffende Carbonat zerlegt, ja selbst die freie Säure spaltet sich beim Erwärmen ihrer wässerigen oder alkoholischen Lösung in analoger Weise.

Die leichtlöslichen Salze werden durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensauren Salzen und Eindampfen im Vacuum dargestellt.

Tribromessigsaures Natrium, $2C_2Br_3O_2Na + 5H_2O$, bildet starkglänzende, weisse, blättrige Krystalle. Zerfällt sehr leicht in Bromoform und Natriumcarbonat.

Tribromessigsaures Barium, $(C_2Br_3O_2)_2Ba + 3H_2O$ glänzende, tafelförmige, dünne, blätterige Krystalle.

Tribromessigsaures Kupfer, kleine, bläulich grüne, leicht lösliche, nadelförmige, in Warzen gruppirte Krystalle.

Tribromessigsaures Blei, $(C_2Br_3O_2)_2Pb$, kleine, compacte, sternförmig gruppirte, wasserfreie Nadeln. Es schmeckt süsslich metallisch. Vorsichtig auf 120—130° erhitzt, sublimirt Tribromessigsäure in schönen, dünnen, starkglänzenden Krystallen, während der Rückstand aus Bromblei besteht.

Tribromessigsaures Silber, $C_2Br_3O_2Ag$, scheidet sich in kleinen, blätterigen Krystallen aus, wenn eine verdünnte Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber versetzt wird. Es ist sehr unbeständig, indem es sich bald unter Abscheidung von kohlensaurem Silber und in weiterer Folge von Bromsilber zersetzt.

Tribromessigsaures Quecksilberoxydul wird durch Versetzen einer verdünnten Lösung der freien Säure mit salpetersaurem Quecksilberoxydul als weisser, blätterig krystallinischer Niederschlag erhalten. Feucht oder am Lichte zersetzt es sich ähnlich wie das Silbersalz.

Wenn auch die Tribromessigsäure in den Produkten der Einwirkung des Broms auf den Alkohol nicht aufgefunden worden ist, so scheint sie doch bei dieser Reaktion zu entstehen. Die Anwesenheit ihres Zersetzungsproduktes, des Bromoforms und dessen weiteren Substitutionsproduktes, des Tetrabromkohlenstoffs, deren Entstehung auf andere Weise nur schwierig zu erklären wäre, dient dieser Annahme als wesentliche Stütze. Die Erwärmung bei der Reaktion selbst und die wiederholten Destillationen des Rohproduktes bewirken unbestreitbar die Zerlegung der so wenig beständigen Säure und lassen nur das Produkt dieser Zersetzung, das Bromoform, auftreten.

113. A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf die Jodide des Methyls und Aethyls.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium LXXVI; vorgetragen vom Verf.)

Vor etwa sechs Wochen habe ich der Gesellschaft über Versuche berichtet,*) welche sich die Darstellung der Phosphine durch directe Substitution der Alkoholradicale an die Stelle des Wasserstoffs im Phosphorwasserstoff zur Aufgabe gestellt hatten. Diese Aufgabe war durch die Einwirkung des Alkohols auf das Phosphoniumjodid gelöst worden, allein die Lösung war insofern eine nicht ganz befriedigende gewesen, als sich allerdings die längst bekannten tertiären Phosphine mit den zugehörigen vierfach substituirten Phosphoniumsalzen auf dem eingeschlagenen Wege mit Leichtigkeit gewinnen liefsen, die bis jetzt unentdeckten primären und secundären Phosphine aber, auf deren Darstellung es bei den beschriebenen Versuchen besonders abgesehen war, auch in dieser Reaction nicht auftreten wollten. Die Richtung schien gleichwohl angedeutet, in welcher neue Versuche anzustellen waren, und ich sprach schon damals die Hoffnung aus, dafs sich, gerade so wie der triäthylirte, auch der monoäthylirte und diäthylirte Phosphorwasserstoff auf diesem Wege der directen Substitution würden erhalten lassen.

Ich habe seitdem in dieser Richtung weiter fortgearbeitet, und will heute der Gesellschaft einige der bereits gesammelten Erfahrungen mittheilen.

Es wurden zunächst noch vielfache Anstrengungen gemacht, die primären und secundären Phosphine unter geeigneten Bedingungen, durch die Einwirkung des Jodphosphoniums auf den Alkohol, zu erhalten. Nachdem ich die Umbildungen

$$4(C_2H_5,HO) + H_3P,HI = (C_2H_5)_4P,\ I + 4H_2O \text{ (I) und}$$
$$3(C_2H_5,HO) + H_3P,HI = (C_2H_5)_3P,HI + 3H_2O \text{ (II)}$$

mit vollendeter Präcision sich hatte vollziehen sehen, lag die Erwartung nahe, dass die erwünschten Verbindungen aus den Reactionen

$$2(C_2H_5,HO) + H_3P,HI = (C_2H_5)_2H\ P,HI + 2H_2O \text{ (III) und}$$
$$(C_2H_5,HO) + H_3P,HI = (C_2H_5)\ H_2P,HI + H_2O \text{ (IV)}$$

hervorgehen würden. Diese Erwartung ist indessen unerfüllt geblieben. Zahlreiche Versuche, in welchen Alkohol und Jodphosphonium in den den Gleichungen III und IV entsprechenden Gewichtsverhältnissen, bei verschiedenen Temperaturen und wechselnde Zeit hindurch auf einander wirkten, haben mich zu der Ueberzeugung geführt, dass sich die primären und secundären Phosphine auf diese Weise nicht erhalten lassen. Was zunächst die Versuche anlangt, in welchen nach den

*) Hofmann, Diese Berichte IV. 205.

Gewichtsverhältnissen der Gleichung III gearbeitet wurde, so war, wie lange immer die Digestion fortgesetzt wurde, stets eine reichliche Menge freien Phosphorwasserstoffs in den Röhren enthalten, welche sich stets unter Explosion öffneten. Das Reactionsproduct lieferte bei der Destillation reines Triäthylphosphin; der Rückstand enthielt kaum Spuren von Tetraethylphosphoniumjodid. Durch Zersetzung eines Antheils Jodphosphonium, dessen nähere Bestandtheile sich an dem Processe nicht betheiligten, hatten sich in gewissem Sinne die bei den früheren, nach Gleichung I und II unternommenen Versuchen obwaltenden Reactionsbedingungen im Wesentlichen wiederhergestellt. Wie der Process verläuft, wenn gleiche Molecule Jodphosphonium und Alkohol [Gleichung IV] aufeinanderwirken, habe ich leider nicht ermitteln können, da sämmtliche Röhren — und es wurden ihrer eine erkleckliche Anzahl in Anwendung gebracht — während der Digestion explodirten*).

Obwohl nun die beschriebenen Versuche das erwünschte Resultat nicht erzielt haben, so sind sie doch von einigem Werthe gewesen für die Feststellung der besten Bedingungen, unter denen sich das Triäthylphosphin in dieser Reaction erzeugt. Arbeitet man nach Gleichung I, so erhält man nahezu in gleicher Menge Tetraäthylphosphoniumjodid und jodwasserstoffsaures Triäthylphosphin; Digestion der in Gleichung II gegebenen Proportionen liefert überwiegend jodwasserstoffsaures Triäthylphosphin, aber noch immer erhebliche Mengen Tetraäthylphosphoniumjodid; in beiden Fällen enthalten die Röhren kaum eine Spur von Gas. Lässt man die Agentien nach Gleichung III auf einander wirken, so wird, wie bereits bemerkt, fast ausschliesslich jodwasserstoffsaures Triäthylphosphin gebildet, aber die Ausbeute ist durch beträchtliche Phosphorwasserstoffentwicklung beeinträchtigt. Für die Darstellung von Triäthylphosphin nach diesem Verfahren empfiehlt es sich etwa 5 Molecule Alkohol (1 Gewichtstheil) mit 2 Moleculen Jodphosphonium (nicht ganz 1,5 Gewichtstheilen) zu digeriren. Man erhält auf diese Weise eine sehr reichliche Ausbeute, und die Methode liefert daher für die Darstellung des Triäthylphosphins zum wenigsten ebenso gute Resultate als die mit Zinkäthyl, während sie, wenn es sich um die Darstellung des Trimethylphosphins handelt, der älteren jedenfalls vorzuziehen ist.

*) Ich vermuthe, dass diese unvermeidlichen Explosionen von einer theilweisen Reduction des Alkohols zu Grubengas herrühren

$$C_2H_6O + H_4PI = 2CH_4 + H_2O + PI \ (?)$$

Wenn man bedenkt, dass 1 Gramm Alkohol bei 180° nicht weniger als 1600 Cub. Cent. Grubengas liefern würde, der für Gaserfüllung verwerthbare Raum einer Digestionsröhre aber in der Regel nicht viel mehr als 50 Cub. Cent. beträgt, so begreift man, welcher Druck in einem solchen Rohr erzeugt werden muss, selbst wenn sich die Reaction, welche hier angenommen wird, nur auf einen kleinen Theil des angewendeten Alkohols erstreckt. Ich beabsichtige gelegentlich diese Hypothese durch den Versuch zu prüfen.

Während ich noch mit den angeführten und manchen anderen in ähnlichem Sinne angestellten Versuchen beschäftigt war, erhielt ich eine werthvolle Zuschrift des Hrn. Drechsel, welche der Gesellschaft bereits im letzten Hefte der Berichte*) vorliegt. Die von demselben mitgetheilten Thatsachen mussten mein ganzes Interesse in Anspruch nehmen, denn hier schien die Lösung der Aufgabe, die ich bisher vergeblich angestrebt hatte, mit verhältnissmässig einfachen Mitteln gegeben. Hr. Drechsel, veranlasst durch meine Mittheilungen über diesen Gegenstand, beschreibt nämlich einige ältere von ihm und Hrn. Finkelstein gemeinschaftlich schon vor Jahren unternommene aber nicht zu einem definitiven Abschluss gebrachte Versuche, nach denen sich die Jodide des Monomethyl- und Monäthylphosphoniums durch die Einwirkung des gasförmigen Phosphorwasserstoffs beziehungsweise auf Jodmethyl und Jodäthyl erzeugen lassen, und die gedachte Reaction überdies die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit zeigt, dass sie die Bildung gerade der primären Phosphine ausschliesslich bedingt. Die erwähnten Versuche sind indessen — und Hr. Drechsel hat dies mit dankenswerther Offenheit hervorgehoben — nicht weit genug fortgesetzt worden, um diese primären Phosphine isoliren, ihre Eigenschaften studiren, namentlich aber ihre Zusammensetzung durch die Analyse feststellen zu können, und es lässt sich nicht verkennen, dass es eigentlich vorzugsweise eine besondere Deutung der in der Reaction beobachteten Erscheinungen ist, welche Hrn. Drechsel zu seiner Auffassung geführt hat. Unter diesen Umständen musste ich, ehe ich meine eigenen Forschungen weiter verfolgen konnte, die Versuche der HH. Drechsel und Finkelstein wiederholen, und es schien diese Wiederholung um so mehr geboten, als die Ergebnisse der genannten Chemiker einerseits mit Erfahrungen, die ich schon seit Jahren über das Verhalten der Alkoholjodide zum Ammoniak eingesammelt hatte, andererseits aber auch mit den erst in jüngster Zeit angestellten Beobachtungen über die Einwirkung der genannten Agentien auf das Phosphoniumjodid nicht wohl in Einklang zu bringen waren. Bei dieser Wiederholung wurden folgende Resultate erhalten, welche, was die Beobachtungen anlangt, im Wesentlichen mit denen der HH. Drechsel und Finkelstein übereinstimmen, aber gleichwohl eine ganz andere Interpretation zulassen.

Versuche in der Methylreihe.

Trocknes Jodmethyl absorbirt den Phosphorwasserstoff in erheblicher Menge, viel reichlicher als ich nach früheren Versuchen anzunehmen geneigt gewesen war**), immerhin aber doch nicht hinreichend,

*) Drechsel und Finkelstein, Berichte IV. 352.

**) Bei früheren Operationen hatte ich den unreinen, mittelst Natriumhydrat und Phosphor dargestellten Phosphorwasserstoff benutzt; für die neuen Versuche war reiner Phosphorwasserstoff aus Jodphosphonium dargestellt worden.

um auf diese Löslichkeit irgend welche Darstellungsmethode der Phosphorbasen zu gründen. Die Lösung wurde in geschlossenen Röhren fünf bis sechs Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt. Beim Erkalten hatten sich in dem oberen Theil der Röhren einige wenige weisse Krystalle gebildet, während auf dem Jodmethyl eine kleine Menge einer dunkelgefärbten Flüssigkeit aufschwamm. Beim Aufschmelzen der Röhren zeigte es sich, dass aller Phosphorwasserstoff verschwunden war. Das zähe Liquidum, in welchem sich bei der Bewegung der Röhren die Krystalle aufgelöst hatten, wurde nunmehr mit dem Scheidetrichter von dem Jodmethyl getrennt; beide Flüssigkeiten enthielten freie Jodwasserstoffsäure in so reichlicher Menge, dass sie an der Luft weisse Dämpfe ausstiessen und sich in Folge von Jodausscheidung tiefbraun färbten. Die zähe Flüssigkeit mit den darin gelösten Krystallen liess sich mit Wasser mischen, ohne sich zu trüben, und ohne irgendwelche Gasentwicklung. Bei der Destillation mit concentrirter Natronlauge im Wasserstoffstrome verdichtete sich eine farblose durchsichtige Flüssigkeit von penetrantem widerlichem Geruche, welche auf dem mitübergegangenen Wasser aufschwamm und sich an der Luft unter lebhafter, einige Male bis zur Entzündung gesteigerter Wärmeentwicklung zu weissen Nebeln oxydirte. Schon im Augenblicke seines Freiwerdens aus dem Jodid hatte ich diesen Körper an seinem Geruch als Trimethylphosphin erkannt. Alle Reactionen, die ich weiter mit ihm vornahm, bestätigten diese Auffassung. Die äusserst flüchtige Base löst sich unter Wärmeentwicklung in Salzsäure und liefert mit Platinchlorid ein gelbes, leicht zersetzbares Salz. In ätherischer Lösung mit Schwefelblumen in Berührung gebracht, erwärmt sich die Base; beim Abdampfen des Aethers erscheinen die schönen Krystalle des Trimethylphosphinsulfids. Mit Schwefelkohlenstoff versetzt, erstarrt die ätherische Lösung zu einer Masse blassrother verfilzter Nadeln, welche sich mit grosser Leichtigkeit zersetzen. Diese Reactionen charakterisiren das Trimethylphosphin.

Das Jodhydrat des Trimethylphosphins war nicht das einzige Phosphoniumsalz, welches sich gebildet hatte. Auf der Oberfläche der stark alkalischen Flüssigkeit, welche nach dem Abdestilliren des Trimethylphosphins in der Retorte zurückgeblieben war, hatte sich eine durchsichtige, ölige Schicht ausgeschieden, welche beim Erkalten zu weisser Krystallmasse erstarrte. Wenige Versuche mit dieser Substanz waren hinreichend, um sie als das Jodid des Tetramethylphosphoniums erkennen zu lassen, welches mir in letzter Zeit ziemlich häufig durch die Hände gegangen war.

In einem zweiten Versuche, der in etwas grösserem Maassstabe vorgenommen wurde, und für welchen die Agentien besonders gut getrocknet worden waren, gestalteten sich die Ergebnisse im Wesentlichen genau wie im vorhergehenden Fall. Es hatte sich aber neben der

freien Jodwasserstoffsäure etwas Jodphosphonium gebildet. Auf Wasserzusatz zu dem Rückstand nach Abdestilliren des unveränderten Jodmethyls entwickelte sich deutlich Phosphorwasserstoff. Im Uebrigen waren die Producte dieselben, und es wurde zumal eine verhältnissmässig sehr reichliche Menge Trimethylphosphin erhalten.

Hr. Drechsel beschreibt noch einen anderen Versuch, den ich ebenfalls wiederholt habe. Eine Mischung von 1 Volum Jodmethyl mit 1 Volum einer gesättigten Lösung von Jodzink in Aether wurde mit Phosphorwasserstoff bei — 15 gesättigt und mehrere Stunden in geschlossener Röhre auf 100° erhitzt. Beim Erkalten der Röhre hatten sich schöne, weisse Krystalle gebildet; die Flüssigkeit enthielt kein Phosphorwasserstoffgas mehr, dagegen war auch in diesem Falle eine reichliche Menge freier Jodwasserstoffsäure in derselben enthalten. Man konnte aus diesen Beobachtungen schon erschliessen, dass die Reaction in Gegenwart des Zinkjodids ganz ähnlich verlaufen war wie in den vorhergehenden Versuchen. Und in der That lieferten die Krystalle bei der Destillation mit Natriumhydrat eine recht ansehnliche Menge von Trimethylphosphin, während sich auf der Oberfläche des stark alkalischen Retortenrückstandes auch diesmal wieder eine Schicht von geschmolzenem Tetramethylphosphoniumjodid ausschied, welche beim Erkalten zu einem Krystallkuchen erstarrte.

Versuche in der Aethylreihe.

Mit Jodäthyl wurden zwei Versuche angestellt, welche den eben beschriebenen mit Jodmethyl genau entsprechen. Die Erscheinungen waren im Wesentlichen die bereits beschriebenen, die Reaction verlief aber in diesem Falle minder schnell. Was zunächst die Lösung des Phosphorwasserstoffs in Jodäthyl anlangt, so war nach der Digestion im Wasserbade — sie hatte ebenfalls fünf bis sechs Stunden gedauert — noch ziemlich viel freier Phosphorwasserstoff vorhanden, welcher beim Oeffnen der Röhre in Blasen entwich. Einen besseren Erfolg hatte die Digestion der mit Phosphorwasserstoff gesättigten Mischung von Jodäthyl und ätherischer Jodzinklösung gehabt, welche beim Erkalten eine schöne Krystallisation abgesetzt hatten. Ich habe mich begnügt, diese Krystalle zu untersuchen. Sie erwiesen sich, wie dies nach dem Ergebnisse der Versuche in der Methylreihe nicht anders erwartet werden konnte, als ein Gemenge von jodwasserstoffsaurem Triäthylphosphin und Teträthylphosphoniumjodid. Die Trennung beider Körper wurde gerade so bewerkstelligt, wie die der entsprechenden Methylverbindungen; auch wurden die beiden Substanzen durch die in diesem Falle wo möglich noch charakteristischeren Reactionen in ganz ähnlicher Weise identificirt.

Es erhellt aus diesen Beobachtungen, dass sich in meinen Versuchen die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf Jodmethyl und

Jodäthyl in ganz ähnlicher Weise vollzogen hatte, dass aus dieser Reaction dieselben Producte hervorgegangen waren, welche auch bei Wechselwirkung zwischen Jodphosphonium und Methyl- und Aethylalkohol gebildet werden, endlich dass diese Producte keineswegs aus den primären, sondern vielmehr aus den tertiären und quaternären Phosphoniumsalzen bestanden. Die Reaction, in der Methylreihe z. B., war also nicht im Sinne der Auffassung des Hrn. Drechsel nach der Gleichung

$$H_3P + CH_3I = (CH_3)H_3PI,$$

sondern nach den Gleichungen

$$H_3P + 3CH_3I = (CH_3)_3HPI + 2HI \quad \text{und}$$
$$H_3P + 4CH_3I = (CH_3)_4 \quad PI + 3HI$$

verlaufen.

Nachschrift. Bei einem Processe, dessen Gestaltung von so mannichfaltigen Bedingungen abhängig ist, war es denkbar, dass zwei Versuche, welche nicht unter absolut identischen Verhältnissen angestellt wurden, zu verschiedenen Resultaten führen konnten. Auch war ich, nachdem ich in meinen Operationen die Trimethyl- und Tetramethylphosphoniumsalze sich hatte bilden sehen, noch immer geneigt anzunehmen, dass die Versuche der HH. Drechsel und Finkelstein anders verlaufen seien und dass diese Chemiker die primären Phosphine wirklich in den Händen gehabt hätten. Die weiteren Ergebnisse meiner Forschungen, über welche ich der Gesellschaft in einer späteren Sitzung Bericht zu erstatten hoffe, haben mich aber zu Erfahrungen geführt, welche diese Annahme völlig ausschliessen. Ich bin nämlich in diesen Tagen so glücklich gewesen, die primären Phosphine der Methyl- und Aethylreihe zu entdecken. Die Eigenschaften dieser Körper zeigen auf das Unzweifelhafteste, dass die Verbindungen, mit welchen die genannten Chemiker gearbeitet haben, die Jodide des Monomethyl- und Monäthylposphoniums nicht gewesen sind. Hr. Drechsel bemerkt ausdrücklich, dass sich die Producte, welche er durch die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf das Jodmethyl und Jodäthyl erhielt, einerlei ob er die in der Kälte gesättigten Jodide allein oder in Gegenwart einer ätherischen Jodzinklösung, oder ob er die unter Druck gesättigten Jodide anwendete, in Wasser „ohne die mindeste Gasentwicklung" auflösten. Er legt auf diese Beobachtung ganz besonderes Gewicht, weil sie ihm die Abwesenheit von Jodphosphonium in diesen Producten darthut und er gerade in dieser Abwesenheit den Beweis erblickt, dass sich in der fraglichen Reaction nichts anderes als die Jodhydrate der primären Phosphine bilden. Für heute will ich aus den neueren, noch nicht beendigten Untersuchungen über die Phosphine nur hervorheben, dass die Jodide des Monomethyl- und Monäthylphosphoniums prachtvoll krystallisirte Verbindungen sind, die sich, gerade so wie das Jodphosphonium, im Wasser,

durch Spaltung in ihre näheren Bestandtheile, unter lebhafter Gasentwicklung auflösen. Aus diesem Verhalten aber ergiebt sich der unzweifelhafte Schluss, dass sich auch in den Versuchen der HH. Drechsel und Finkelstein, geradeso wie in den meinigen, bei der Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf Jodmethyl und Jodäthyl die Jodide des Monomethyl- und Monäthylphosphoniums nicht gebildet haben.

---

114. H. L. Buff: Ueber die Kresole des Steinkohlentheers.

(Eingegangen am 22. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Durch fractionirte Lösung in Natronlauge, fractionirte Abscheidung durch Zusatz von Salzsäure zu den verschiedenen alkalischen Lösungen, und durch fortgesetzte fractionirte Destillation einer grossen Quantität Steinkohlentheerkreosot des Handels habe ich gesucht, reines Kresol zu gewinnen. Die zeitraubende und mühevolle Arbeit hat jedoch nicht den erhofften Erfolg gehabt.

Alsdann habe ich auf eine constant zwischen 204—205° siedende Fraction des Kreosots Chlorbenzoyl einwirken lassen. Als Producte erhielt ich eine feste Verbindung und eine Flüssigkeit. Der feste Körper wurde in weissen, harten, spröden, grossen Krystallen erhalten; sein Schmelzpunkt ist bei 70—70,5°, sein Erstarrungspunkt bei 52° 6. Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmen überein mit denjenigen des benzoesauren Parakresols, welches nach A. Engelhardt und Latschinoff bei 70° schmilzt. Das aus dem festen Aether abgeschiedene Kresol wurde vollkommen farblos erhalten. Der Siedepunkt desselben scheint bei 205° zu liegen. Es erstarrte in einer Kältemischung aus Schwefelcyanammonium und Wasser. Schmelzpunkt 34°. Besitzt scharfen Uringeruch. Die Eigenschaften dieses Kresols lassen dasselbe als Parakresol erscheinen.

Die neben dem festen Aether erhaltene Flüssigkeit siedet oberhalb 360°. Sie erstarrt nicht in einer Kältemischung aus Schwefelcyanammonium und Wasser. Durch Kochen mit weingeistigem Kalihydrat wurde sie in Benzoesäure und Kresol zersetzt. Letzteres konnte nicht zum Erstarren gebracht werden.

Die Schmelze mit Kalihydrat giebt mit Eisenchlorid die Reaction der Salicylsäure, wonach es nicht reines Metakresol zu sein scheint. Zur Feststellung der Natur dieser Verbindung habe ich noch Versuche im Gange und werde ich später über deren Ergebnisse berichten.

Prag, chem.-techn. Laboratorium des deutschen Polytechnicums.

---

115. Limpricht und Schwanert: Ueber einige Tolanverbindungen.

(Eingegangen am 24. April.)

Eine Notiz, welche sich in den diesjährigen Berichten S. 289 findet, nöthigt uns, über das Tolan schon jetzt einige Mittheilungen zu machen, obgleich die Untersuchung dieses interessanten Körpers noch lange nicht beendigt ist. An erwähnter Stelle wird über einen Versuch Zinin's berichtet, der durch Einwirkung des Zinks auf Tolantetrachlorid (Tetrachlorbenzil) $C_{14}H_{10}Cl_4$, zwei isomerische Verbindungen $C_{14}H_{10}Cl_2$ darstellte, die eine bei 153°, die andere bei 63° schmelzend. — Diese beiden Modificationen des Chlortolans haben wir schon lange, freilich auf ganz anderem Wege, gewonnen. Sie entstehen beide beim Erhitzen von 1 Molecül Tolnylen und 2 Molecülen Phosphorsuperchlorid (unter Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid auf 170° und die Angaben Zinin's in Betreff des Schmelzpunktes und der Löslichkeit, auch dass beide mit Natriumamalgam behandelt Tolan liefern, können wir bestätigen. Dann haben wir noch gefunden, dass beide beim Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 180° Tolan neben Chlorkalium liefern; dass ihre ätherische Lösung mit Brom vermischt beim Verdunsten die unveränderte Verbindung $C_{14}H_{10}Cl_2$, und nicht etwa $C_{14}H_{10}Cl_2Br_2$ liefert; dass jede dieser beiden isomeren Verbindungen bei der Destillation zum Theil in die andre übergeführt wird; dass beim Erhitzen mit Eisessig und essigsaurem Silber auf 200° Acetylverbindungen nicht entstehen, sondern der grösste Theil unverändert bleibt, nur ein Theil der bei 63° schmelzenden Modification in die mit dem Schmelzpunkt 153° und ebenso ein Theil von dieser in jene sich umsetzt.

Bei gleicher Behandlung des Tolans mit Phosphorchlorid entstehen auch zwei, wie es scheint isomerische, Verbindungen, gelbliche, bei 137—145° schmelzende Nadeln und weisse, glasglänzende, bei 150° schmelzende Prismen; zufolge der Chlorbestimmung scheint ihre Zusammensetzung $C_{14}H_9Cl_3$ zu sein:

Mit Brom bildet das Tolan ebenfalls zwei isomere Verbindungen $C_{14}H_{10}Br_2$, von welchen die eine in Schüppchen krystallisirende mit dem Schmelzpunkt 200—205° schon früher von uns*), die andere in langen, spröden Nadeln krystallisirende mit dem Schmelzpunkt 64° von Jena**) beschrieben wurde. — Beide Modificationen entstehen zugleich, aber die mit dem Schmelzpunkt 64° immer in weit geringerer Menge, wenn die ätherische Lösung des Tolans mit Brom versetzt wird. Bei mehrstündigem Erhitzen einer Modification mit Wasser

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, 348.
**) Dessen Inaugural-Dissertation.

auf 170—180° wird immer eine bedeutende Menge der andern gebildet. Bei trockener Destillation wird die mit niedrigerem Schmelzpunkt zum grössten Theil in die mit höherem Schmelzpunkt verwandelt, während diese bei gleicher Behandlung fast keine Veränderung erleidet. Gegen weingeistiges Kali und Natriumamalgam zeigen beide dasselbe Verhalten, sie liefern Tolan.

Mit Wasser anhaltend auf 200° und höher erhitzt, findet Zerlegung in Bromwasserstoff, Benzil und Tolan statt:

$$2\,C_{14}H_{10}Br_2 + 2\,H_2O = C_{14}H_{10} + C_{14}H_{10}O_2 + 4\,HBr.$$

Die Versuche, den Tolanalkohol darzustellen, haben bis jetzt kein günstiges Resultat geliefert, selbst den Essigsäure-Tolanäther konnten wir nicht erhalten. Wird das Bromtolan mit Eisessig und essigsaurem Silber auf 120° erhitzt, so entsteht die Verbindung $C_{14}H_{10}(C_2H_3O_2)Br$ — bei 107° schmelzende weisse Krystalle — daneben Benzil und Tolan; lässt man die Temperatur auf 140—150° steigen, so bilden sich nur die beiden letzten, wohl nach der Gleichung

$$2\,C_{14}H_{10}(C_2H_3O_2)\,Br + 2\,H_2O = C_{14}H_{10}O_2 + C_{14}H_{10} + 2\,C_2H_4O_2 + 2\,HBr.$$

Auch beim Schmelzen der Sulfotolansäure mit Kalihydrat tritt der Tolanalkohol nicht auf. Das Tolan löst sich in rauchender und beim Erwärmen auch in englischer Schwefelsäure mit brauner Farbe, das Barium- (oder Calcium-) salz ist ebenfalls braun gefärbt, äusserst leicht löslich in Wasser und nicht zur Krystallisation zu bringen. Beim Erhitzen mit Kalihydrat und Vermischen der Schmelze mit Salzsäure entwickelt sich schweflige Säure, und Aether entzieht der Masse jetzt ein, Benzoesäure und Phenol enthaltendes, braunes Oel.

Wir beabsichtigen die Untersuchung des Tolans so bald als möglich fortzusetzen, können aber nur wünschen, dass auch andere Chemiker mit dieser Verbindung sich beschäftigen.

Greifswald, 23. April 1871.

---

116. I. Kachler: Neue Verbindungen aus der Camphergruppe.

(Eingegangen am 25. April.)

Die Einwirkung der Salpetersäure auf den Campher hat, so lehren die bisherigen Untersuchungen, vornemlich die Entstehung zweier Säuren zur Folge: der krystallisirbaren Camphersäure und der nicht krystallisirbaren Camphresinsäure*). Die letztere, über welche wir eine nähere Untersuchung von Schwanert besitzen, ist nicht ein blosses Nebenprodukt; sie entsteht jedesmal, und ihre Menge ist so

*) Kürzlich hat W. Schlebusch (Diese Berichte, 1870, S. 591) beobachtet, dass in den Mutterlaugen von der Bereitung der Camphersäure, auch kleine Mengen eines Tetranitrocamphers, kleine mattweisse Krystallkörnchen, sich finden.

beträchtlich, dass sie für den Oxydationsprozess des Camphers charakteristisch ist, wie die Camphersäure selbst.

Die Beziehung der 3 Verbindungen zu einander scheint ganz einfach zu sein:

$$\underbrace{C_{10}H_{16}O}_{\text{Campher}} \qquad \underbrace{C_{10}H_{16}O_4}_{\text{Camphersäure}} \qquad \underbrace{C_{10}H_{14}O_7}_{\text{Camphresinsäure.}}$$

Die Camphresinsäure wäre demnach das Endprodukt der Sauerstoffaufnahme, welche in 2 Phasen durch das Zwischenglied der Camphersäure fortschreitet:

$$C_{10}H_{16}O + 3\,O = C_{10}H_{16}O_4$$
$$C_{10}H_{16}O_4 + 4\,O = C_{10}H_{14}O_7 + H_2O.$$

Wenn man übrigens die Oxydation des Camphers in grösserem Maassstabe ausführt und ihren Verlauf genauer beobachtet, so überzeugt man sich bald, dass dabei zweierlei noch übersehen worden ist:

1) Die Entstehung einer flüssigen Verbindung des Camphers mit Salpetersäure,

2) die Bildung einer dritten in perlglänzenden Schuppen krystallisirenden Säure, die in den syrupösen Mutterlaugen sich findet, und nach längerer Zeit aus ihr herauskrystallisirt.

Salpetersaurer Campher.

Die Ausbeute an Camphersäure aus Campher kann bei scheinbar dem gleichen Verfahren eine sehr wechselnde sein; sie beträgt *in maximo* 33—36 % und ist jedenfalls grösser, wenn man die Retorte, worin sich die Materialien befinden, mit einem Rückflusskühler versieht, als wenn man diesen weglässt, gleichwohl aber die verdampfende Salpetersäure wieder ersetzt.

Natürlich musste man zunächst annehmen, dass, wenn ohne Kühlvorrichtung operirt wird, man einen Verlust an Campher selbst erfährt, der flüchtig genug ist, um mit den entweichenden Säuredämpfen theilweise fortgeführt zu werden.

Bringt man nun, um die Grösse dieses Verlustes kennen zu lernen, an der Retorte einen Ballon an, benutzt zur Oxydation eine Säure von d = 1.37 und erhitzt, so bemerkt man, dass sich in der Vorlage ausser der grünblau gefärbten condensirten Säure noch eine zweite darauf schwimmende Flüssigkeitsschichte ansammelt. Es ist leicht, von derselben, indem man sie durch einen Scheidetrichter von der Säure trennt, die man wieder in die Retorte zurückgiesst, sehr beträchtliche Mengen zu erhalten. (Etwa 20 % des angewandten Campher's.)

Benutzt man, statt den Säureverlust in der Retorte immer gleich durch frische Säure zu decken, vornemlich nur die blaue abdestillirte Säure aus der Vorlage, so vermehrt sich die Menge dieser zweiten

öligen Flüssigkeitsschichte, während sich die Menge der schliesslich erhaltenen Camphersäure vermindert, so dass diese bis auf 24 § vom angewandten Campher sinken kann.

Man überzeugt sich bald, dass man es hier mit einer bestimmten Verbindung des Camphers mit Salpetersäure zu thun hat, die indessen ausserordentlich zersetzlich ist und unter allen den Umständen Campher liefert, unter welchen das Salpetersäurehydrat Wasser verliert, indem es Verbindungen eingeht.

Da diese Verbindung weder gewaschen, noch ohne Zersetzung für sich destillirt werden kann, so lassen die sauren Dämpfe, die sich absorbirt darin befinden, sich nicht anders entfernen, als indem man einen Strom trockener Kohlensäure oder Luft durchleitet. Dadurch verliert sie auch die gelbe bis grüne Farbe, die sie bis dahin hatte, erscheint völlig farblos, von campherartigem, etwas säuerlichen Geruch und der Consistenz eines feinen Oeles. Beim Erhitzen in einer Retorte geht Anfangs ein kleiner Theil unverändert über, der grössere jedoch wird unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzt, und es destillirt etwas gefärbter Campher über.

Mit Wasser gesteht das Oel sofort zu einem Brei von Campher*). Ebenso wird es schnell zersetzt, wenn Metalle, Metalloxyde, Ammoniak, Anilin, Phenol etc. darauf einwirken; während der Campher abgeschieden wird, wirkt die Salpetersäure in ihrer Weise auf diese Substanzen, löst, oxydirt, nitrirt sie etc. Starker Alkohol und Aether lösen die Verbindung unverändert. Mit Salzsäuregas gesättigt wird das Oel gelb und man empfindet beim Erwärmen den Geruch des Chlors; in einer verschlossenen Röhre auf 100° erwärmt, wird auch in diesem Falle der grösste Theil des Camphers ausgeschieden, ein kleiner so verändert, dass die Ausscheidung gelb gefärbt erscheint.

Mit Potasche kann das Oel geschüttelt werden, ohne sich zu verändern. Rauchende Salpetersäure löst es in der Hitze und giebt weiterhin die übrigen Oxydationsprodukte des Camphers. Rauchende Schwefelsäure entbindet rothe Dämpfe, und das Oel löst sich darin unter starker Erhitzung mit tiefbrauner Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser bemerkt man die Abscheidung eines dicklichen braunschwarzen Oeles von pfeffermünzartigem Geruch Hatte man englische Schwefelsäure angewendet, so entsteht nur eine dunkelbraune Lösung, die mit Wasser verdünnt, stark gefärbten Campher fallen lässt. Das Oel vermag noch Campher aufzulösen und verdickt sich damit.

Zur Analyse wurden Substanzen verschiedener Bereitung benutzt, auch solche, die mit concentrirter Salpetersäure umdestillirt, dann mit

*) Entsprechend gereinigt, gab er bei der Analyse:

		$C_{10}H_{16}O$
C — 79 2		79 . 0
H — 10 5		10 . 5.

Potasche getrocknet und durch Kohlensäure und schliesslich durch hindurchgesaugte Luft entfärbt waren.

Im Mittel von drei Versuchen wurde erhalten:

C — 58.2
H — 8.0
N — 6.9

woraus sich die Formel $2(C_{10}H_{16}O) . N_2O_5$ berechnet, welche verlangt:

C — 58.3
H — 7.8
N — 6.8

Nach der Gleichung:

$$2(C_{10}H_{16}O) . N_2O_5 + H_2O = 2(C_{10}H_{16}O) + 2NHO_3$$

müssen 30.6% Salpetersäurehydrat gebildet werden; bei einem Titrirversuche wurden 31.2% gefunden.

Für den salpetersauren Campher giebt es bis jetzt nur eine analoge Verbindung. Das ist das salpetersaure Zimmtöl oder der salpetersaure Zimmtaldehyd (Dumas und Peligot). Der Zusammensetzung nach gleich (sie ist $2(C_9H_8O) . N_2O_5$), ist sie verschieden in ihren äusseren Eigenschaften. Das salpetersaure Zimmtöl, aus einer flüssigen Verbindung hervorgehend, ist fest, krystallinisch; der salpetersaure Campher, aus dem festen Campher gebildet, ist ein Oel. Die Leichtigkeit der Zersetzung theilen beide Verbindungen.

Das vorstehend Mitgetheilte ist ein Fragment aus einer grösseren Untersuchung über Derivate aus der Camphergruppe, die ich hiermit angekündigt haben möchte.

In einer zweiten Abhandlung werde ich die Charakteristik der erwähnten, in Schüppchen krystallisirenden neuen Säure geben. Sie hat die Formel $C_9H_{12}O_5$, und aus ihr lässt sich mit grosser Leichtigkeit eine zweite Säure von der Formel $C_9H_{12}O_6$ gewinnen. Diese letztere, welche sich durch die Schönheit und Leichtigkeit auszeichnet, mit welcher sie krystallisirt, ähnelt in Erscheinung und Verhalten den verbreiteteren Pflanzensäuren, wie Weinsäure, Citronsäure etc.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz*).

---

*) In den, von mir kürzlich (Diese Berichte III, 589) mitgetheilten Strukturformeln für die Derivate des Campher's fehlt bei den COOH haltigen Gruppen ein die Bindung versinnlichender Strich, und es bekommt dadurch den Anschein, als sei der Kohlenstoff in diesen Gruppen fünfwerthig anzunehmen, worauf Wreden (Zeitschrift für Chemie 1871, 99) aufmerksam gemacht hat, während ich eine, der Carboxylgruppe analog functionirende Gruppe: $-\cdot\cdot-\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot\cdot-O-\cdot\cdot-OH$ für annehmbar hielt.

(Camphersäure).

Wreden setzt die Gruppe CO- O-·-OC in den Campherderivaten, die er

117. V. Merz und W. Weith: Ueber Thioanilin und Thiotoluidin.

(Eingegangen am 26. April.)

Unter die Elemente, welche sich durch besondere Harmlosigkeit organischen Verbindungen gegenüber auszeichnen, soll *par excellence* der Schwefel gehören. Wir haben schon früher*) auf das Unzulängliche dieser Anschauungsweise hingewiesen, insofern zahlreiche organische Substanzen, wenn man sie mit Schwefel erhitzt, Schwefelwasserstoff entwickeln. Es muss befremden, dass ein derartiges Verhalten des so leicht zugänglichen Schwefels bisher verkannt bleiben konnte. Litterarische Nachforschungen ergaben in der That mehrfache Beobachtungen, welche auf das gleichartige Verhalten des Schwefels und der Haloide hätten führen müssen — eine Zunutzeziehung ist indessen unterblieben. Wir übergehen daher weitere Details und erwähnen bloss der Methode von Reinsch**), Schwefelwasserstoff darzustellen. Reinsch lässt in einem Gasentwickelungskolben Schwefel und Rindertalg schmelzen. Dass hierbei reichlich Schwefelwasserstoff entsteht, können wir bezeugen; auch empfehlen wir das Verfahren, um die Wechselwirkung von Schwefel und organischen Substanzen optisch (Bleilösung) und geruchsweise jedem Zweifel zu entziehen. Ausser dieser Methode hätten noch andere Wahrnehmungen das Agressive im Schwefel darthun können. Patienten, die anhaltend *lac sulfuris* geniessen, entwickeln, wie schon lange bekannt, einen ganz fatalen Geruch — getragene Silbergegenstände laufen schwarz an.

Völlig übereinstimmend wirkt auch ingerirtes Selen und Tellur, nur macht sich hier ein noch widerwärtigerer Geruch geltend. Dass Wasser einer Reaction unterzogen werde, fällt wohl ausser Betracht, die Amphide reagiren eben substitutionsweise auf Stoffe des Organismus — als zweites Product entstehen Amphidwasserstoffe. — Wir haben zunächst die Wechselwirkung zwischen Anilin und Schwefel genauer studirt.

Schwefel und Anilin entwickeln beim Erhitzen Ströme von Schwefelwasserstoff. Dieser brennt, wenn man ihn anzündet, mit continuirlicher Flamme, und zeigt bei Stössen der siedenden Flüssigkeit zolllange Feuerzungen. Auf zwei Molecüle Anilin haben wir durchschnittlich ein Atom Schwefel genommen. Das Sieden unter Rückfluss wurde mehrere Tage lang unterhalten, bis kaum noch Schwefelwasserstoff entwich. Als Rückstand blieb ein dickes Oel. — Das über-

---

dargestellt hat, voraus. Zu einer befriedigenden Erklärung auch der neuen Thatsachen, die die Untersuchung Kachler's schon ergeben hat, scheint noch keine der bisher über die fraglichen Verbindungen vorgetragenen Ansichten ausreichend zu sein. Hlasiwetz.

*) Siehe O. Meister, d. Ber. II. 341.

**) Journ. pr. Chem. 1838, 142.

schüssige Anilin kann theilweise durch Erhitzen im Oelbade, vollständig durch Wasserdampf entfernt werden; am besten destillirt man jedoch von vornherein mit Wasser. Was zurückbleibt, ist eine in der Hitze leichtflüssige, kalt fadenziehende und zähe Masse. Sie enthält neben indifferentem Harz eine basische Substanz. Extrahirt man mit verdünnter siedender Salzsäure, so bleibt ein Theil des Harzes, welches in der Kälte hart und spröde wird, ungelöst, ein anderer Theil löst sich mit der Base, da das Harz zwar in Wasser unlöslich ist, aber von Salzsäure, mehr noch von einer sauren Lösung der Base, gelöst wird. Dieser Umstand macht sich lästig. Die geläufigen Methoden des chemischen Repertoirs, Schmieren abzuschaffen, wollen nicht verfangen. Wird die saure braunrothe Lösung durch Alkali stufenweise gefällt, so präcipitirt zunächst vorwiegend Harz, anderes Harz bleibt aber hartnäckig gelöst. Die späteren Niederschläge waren allerdings liquider und weniger tingirt; Versuche um krystallisirte Salze wollten dagegen nicht oder nur andeutungsweise gelingen — ein unzweideutiges Resultat ist so überhaupt kaum zu erzielen. —

Mehr empfiehlt es sich, das Salzsäureextract auf dem Wasserbade völlig auszutrocknen. Der zunächst glasartige Rückstand zerfällt schliesslich in Pulver, auf Wasserzusatz bleibt viel Harz ungelöst, um so mehr, je mehr Wasser genommen wurde. Stärkere Verdünnung veranlasst auch weitere Fällung. Wir fractionirten die Lösung des Chlorhydrats mit Alkali; zunächst fällt rothbraunes Harz heraus, später jedoch ein helles und leichtbewegliches Oel, das aber meistens rasch erstarrt. Diese Substanz giebt ohne weiteres gut charakterisirte Salze; das wiederholt aus stark saurem Wasser umkrystallisirte Chlorhydrat ist so gut wie rein. Seine wässerige Lösung secernirt, wenn man sie mit überschüssigem Alkali schüttelt, sofort weisse krystallinische Flocken.

Die Ausbeute an Base nach diesem Verfahren ist indessen nur wenig erquicklich. Vortheilhafter wird das rohe Chlorhydrat, wie es auf dem Wasserbade zurückbleibt, nur oberflächlich durch Alkali von Harz befreit, worauf man filtrirt, Alles ausfällt, was gefällt wurde, in Aether-Weingeist löst und aus dieser Lösung durch verdünnte Schwefelsäure niederschlägt. Viel überschüssige Schwefelsäure ist zu vermeiden, da sonst sehr merklich Sulfat gelöst bleibt. Der Niederschlag wird übrigens abfiltrirt, ausgewaschen, scharf abgepresst, in Aether-Weingeist zerrührt, wieder abgepresst etc., bis der anfangs rothbraune Aether-Weingeist fast farblos abläuft. Das rückständige Sulfat ist nun fast rein weiss. Man löst es in heissem, überschüssigem Wasser, lässt erkalten und übersättigt mit einem Alkali. Die Base fällt schön weiss und krystallinisch heraus — langsam in der Ruhe, rasch beim Schütteln. Behufs völliger Reinigung kann man sie als Chlorhydrat umkrystallisiren und aus diesem wieder abscheiden.

Zwei Analysen der Base ergaben im Mittel 66.48, 5.70, 12.75 und 14.90 pCt. Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel. Diese Werthe führen zur Formel $C_{12}H_{12}N_2S$ mit 66.67, 5.56, 12.96, 14.81 pCt. Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel. Wie obige Formel zeigt, entsteht unsere Base, indem ein Atom Schwefel je ein Atom Wasserstoff in zwei Molecülen Anilin ersetzt; die Base ist hiernach Schwefel- oder Thiodianilin, kurzweg Thioanilin zu nennen. Ihrer Bildung entspricht die Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH_2 \\ C_6H_5.NH_2 \end{matrix} + S_2 = H_2S + \begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ S \\ C_6H_4.NH_2 \end{matrix}$$

Unbequem am geschilderten Verfahren ist der nöthige starke Ueberschuss an Anilin, wie auch das lange Kochen mit Schwefel. Wir haben daher nach Abhülfe gesucht.

Zunächst bestätigte ein Versuch die Vermuthung, dass auf 180° erhitztes Thioanilin durch eingeleiteten Schwefelwasserstoff, wenn auch nur sehr langsam, zersetzt wird; hierbei entsteht regressiv Anilin und jedenfalls, wenigstens zunächst, auch Schwefel. Man kann nun Regressivbildungen zuvorkommen, wenn man die Reactionsprodukte sofort trennt — eventuell durch weitere Reactionen unschädlich macht. In unserem Fall musste der Zusatz eines Metalloxyds, etwa von Bleiglätte, helfen — aller bei der Anilinschwefelung entstandene Schwefelwasserstoff wird derart, unter Bildung von Schwefelblei, sofort verschwinden. Hierzu kommt noch, dass die Umsetzung von Bleioxyd und Schwefelwasserstoff viel Wärme*) liefert, dass gerade solche Reactionen massgebend sind und häufig zur sogenannten prädisponirenden Verwandtschaft beitragen — auch diese Momente mussten eine Beschleunigung der Anilinschwefelung durch Bleioxyd in hohem Grade wahrscheinlich machen.

In der That veranlasste Bleiglätte eine viel raschere Schwefelung des Anilins, die Masse schwärzt sich schon gegen 120—130°, es entsteht Schwefelmetall, Thioanilin, daneben Harz, und es entweichen reichliche Wasserdämpfe. Offenbar gilt hier die Gleichung:

$$2\,C_6H_7N + S_2 + PbO = C_{12}H_{12}N_2S + PbS + H_2O.$$

Man nimmt auf ein Molecül Schwefel etwa zwei Molecüle Anilin und erhitzt auf 150—160° am besten im Oelbad; der Schwefel löst sich auf, in diese Lösung wird nun, unter jeweiligem heftigen Schütteln Bleiglätte bis zum Ueberschuss eingetragen. Jede Portion veranlasst

*) Auf Grundlage der calorischen Molecüle berechnen sich 2700 Calorien:

$$\underbrace{\overset{H_2O}{(68924} + \overset{PbS}{19112)}}_{88036} - \underbrace{\overset{H_2S}{(5482} + \overset{PbO}{55380)}}_{60862} = 27174 \text{ Calorien.}$$

ein starkes Sieden und Schäumen, indem massenhafter Wasserdampf austritt. Bei raschem Einwerfen der Bleiglätte überläuft der Kolbeninhalt. Unterbleibt schliesslich das Schäumen, so ist auch genug Bleiglätte zugesetzt worden. Man erhitzt nun noch eine Zeit lang, lässt erkalten, zerdrückt die schwarze, durch zusammengebackenes Schwefelblei partiell cohärente, übrigens schmierige Masse und erschöpft sie mit siedendem Alkohol. Der Weingeist wird abdestillirt und allenfalls rückständiges Anilin mit Wasser weggekocht, worauf man mit dem dunkeln harzigen Residuum, unter Fractionirung und Darstellung von Sulfat, genau so verfährt, wie bei der direkten Schwefelung angeführt worden ist.

Die Methode mit Bleioxyd hat den Vorzug grösserer Expeditivität, auch hängen sich die hier gebildeten Harze weniger an's Thioanilin, wie diejenigen des directen Verfahrens. Mehrfach wurde nach kurzem Fractioniren fast sofort feste Thiobase erhalten.

Die Base war übrigens durchaus identisch mit der zuvor erwähnten.

Eine Verbrennung ergab 66.45 und 5.72 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff; das Mittel zweier Schwefelbestimmungen 15.08 ptC. Ber. siehe oben.

Das Thioanilin löst sich kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Aus heissem Wasser krystallisirt es, unter zuvoriger milchiger Trübung, in weissen, atlasglänzenden, dünnen, aber zolllangen Nadeln. Gleiche Krystalle geben auch verdünnte Salzlösungen, wenn man sie mit Alkali übersättigt und ruhig stehen lässt; wird geschüttelt, so präcipitiren fast augenblicklich schön weisse, krystallinische Flocken. Mehr wie in reinem Wasser löst sich die Thiobase in den eigenen Salzlösungen; sie krystallisirt daraus in benzoësäureähnlichen Nadeln oder auch in förmlichen Blättern. Von heissem Benzol wird das Thioanilin reichlich aufgenommen, beim Erkalten jedoch grossentheils in centralen oder gekreuzten breiten Nadeln abgesetzt. Es ist geruchlos, schmeckt etwas brennend, reagirt neutral, schmilzt unter Wasser schon unter 100° zu einem farblosen Oel, sonst, wie variirte und sorgfältige Bestimmungen ergaben, erst bei 105°. — Stark erhitztes Thioanilin erstarrt glasartig, andernfalls längsstrahlig, krystallinisch. Wird bis zur Destillation erhitzt, so entweichen kratzende Dämpfe, später hauptsächlich Anilin und Schwefelwasserstoff, während viel Kohle zurückbleibt.

Das Thioanilin verhält sich wie ein Diamin, es fixirt für gewöhnlich 2 Aeq. Säure, ohne sie jedoch zu neutralisiren. Die Salze krystallisiren durchweg ausgezeichnet.

Thioanilinchlorhydrat, $C_{12}H_{12}N_2S.2HCl + 2H_2O$. Gefunden für bei 120° getrocknetes Salz. 49,40, 5,36, 11,16 pCt. Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel, berechnet 49,83, 4,84 und

11,07 pCt. Mittel zweier Salzsäurebestimmungen 25,03 statt 25,26 pCt. Frisch krystallisirtes Salz enthält an 2 Mol. Krystallwasser, verwittert jedoch partiell sehr leicht, daher auch die Wasserbestimmungen von 1—2 Mol. schwankten. Von Aether, Weingeist und kalter conc. Salzsäure wird das Chlorhydrat kaum gelöst, dagegen sehr leicht von reinem Wasser. Aus stark salzsaurer Lösung erhält man es in farblosen, langen Prismen, welche lebhaft glänzen und meist kuglich gruppirt sind. Schwach saure Lösungen hinterlassen über Schwefelsäure das Chlorhydrat in breiten, oft zolllangen und stark atlasglänzenden Nadeln. Ueber 200° erhitztes Salz verliert sich in Ströme von Salzsäure und reichlich sublimirtes Anilinchlorhydrat, während schwarzgrünes, schwefelreiches Harz zurückbleibt.

Thioanilinplatinchlorid, $C_{12}H_{12}N_2S.2HCl.PtCl_4$ wird aus concentrirten Lösungen des Chlorhydrats durch Platinchlorid als gelbe, blätterig krystallinische Fällung erhalten. Verdünnte Lösungen bleiben zunächst klar, werden jedoch allmählig trübe und secerniren dunkle, platinreiche Flocken — rasch und massenhaft beim Erhitzen.

Das feuchte Platinsalz ist leicht veränderlich, das trockene beständiger und verträgt sogar 100°. Gefundenes Platin 30,60 und 30,74 pCt., ber. 31,47 pCt. Das Metalldeficit scheint an einer Depression durch Sauerstoffaufnahme zu liegen.

Thioanilinsulfat, $C_{12}H_{12}N_2S.H_2SO_4 + H_2O$. Gefunden im scharf getrockneten Salz 31,41 und 31,20 pCt. Schwefelsäure, ber. 31,21 pCt. Lufttrockenes Salz verlor 5,63 pCt. Wasser, br. 5,42 pCt. Das Sulfat löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem oder schwefelsäurehaltigem Wasser, fast gar nicht in Alkohol oder Aether. Aus heissem, reinen, oder besser schwefelsaurem Wasser krystallisirt das Sulfat in farblosen, spiessigen Nadeln oder auch kurzen, central stehenden Prismen; häufig entsteht vorerst ein Gewebe weisser, haarfeiner Nadeln, die jedoch nach und nach in die erwähnten Krystalle umschlagen.

Thioanilinoxalat, $C_{12}H_{12}N_2S.H_2C_2O_4$. Anhydrisches Salz. Gefunden: Oxalsäure 29,2 pCt., ber. 29,41 pCt. — Bildet feine, farblose, auch in heissem Wasser nicht leicht lösliche Nadeln. —

Basische Salze. Unter noch nicht genau festgestellten Umständen bildet das Thioanilin auch einsäurige Salze. So war paradoxer Weise die Zusammensetzung eines breitnadelig krystallisirten Chlorhydrats, welches wir aus scharf saurer Lösung erhalten und rasch reingewaschen hatten, genau diejenige des Monochlorhydrates $C_{12}H_{12}N_2S.HCl + 2H_2O$, gefunden im lufttrockenen Salz 12,55 und 12,53 pCt. Wasser, ber. 12,58 pCt. — Salzsäuregehalt der scharf getrockneten Verbindung 14,15 und 14,19 pCt., ber. 14,45 pCt. Von kaltem, reinem Wasser wurde das Chlorhydrat kaum gelöst, leicht dagegen von saurem Wasser; siedendes Wasser veranlasste eine Spal-

tung in Basis und das normale Chlorhydrat. Versuche um Wiedergewinnung der basischen Verbindung blieben erfolglos. — Ausnahmsweise und nur ein einziges Mal haben wir auch ein basisches Thioanilinsulfat erhalten. Es wurde bei partieller Zersetzung der neutralen Verbindung durch Alkali als blättrige Fällung gewonnen. Formel $2(C_{12}H_{12}N_2S)H2SO_4 + H_2O$.

Das lufttrockene Salz verlor bei 120° 3,21 pCt. Wasser, ber. 3,27 pCt.; Schwefelsäuregehalt der trockenen Verbindung 18,26 pCt., ber. 18,49 pCt. Durch siedendes Wasser zerfiel das basische Salz in Base und neutrales Sulfat.

Die Salze des Thioanilins reagiren durchweg sauer; auch stark verdünnte Lösungen tingiren Fichtenholz schön orangefarben. Chlorwasser färbt die Lösungen zunächst bräunlichroth, worauf — rasch beim Schütteln — dunkelbraune, bei stark überschüssigem Chlor aber ferridhydratfarbene Flocken ausfallen. Kaliumchromat fällt violette Flocken, die Weingeist violett löst. Eisenchlorid veranlasst, langsam in der Kälte, rasch in der Hitze, eine intensiv blaue bis blauviolette Färbung, dieselben Farbenerscheinungen erfolgen, wenn man mit nur wenig Kaliumchlorat und Salzsäure erhitzt, ein Ueberschuss an beiden Reagentien provocirt rostfarbene Flocken, wie das freie Chlor. — Das Thioanilin verträgt auch siedende concentrirte Schwefelsäure ohne zu verkohlen, es wird von der erhitzten Säure zunächst farblos gelöst, dann färbt sich die Lösung tief blau, schliesslich violett. Wird nun, oder besser bei der Blaufärbung, in Wasser gegossen, so entsteht eine prachtvoll rothe Lösung. — Die hier angeführten, insgesammt recht empfindlichen Reactionen erlauben das Thioanilin*) mit grosser Leichtigkeit nachzuweisen. Das Thioanilin ist, wie die haloïdirten Aniline, eine sehr beständige Verbindung. Von concentrirter Salzsäure wird es bei 200° noch gar nicht, bei 250° langsam und selbst gegen 300° nicht rasch zersetzt. Nach einstündigem Erhitzen auf letztere Temperatur war noch viel Base unverändert. Die Zersetzung liefert, ohne dass merklich Schwefelwasserstoff auftritt, viel Anilin und ein dunkelgrünes schwefelreiches Harz; von diesem bleibt Einiges smaragdfarben gelöst, die Hauptmasse fällt krustenförmig heraus. Eine Schwefelbestimmung ergab 34,59 pCt. Schwefel. Hiernach erfolgt zugleich eine

*) Wir haben die Möglichkeit isomerer Thioaniline nicht ausser Acht gelassen, sind indessen auf kein ausreichend genügendes Indicium gestossen. Immerhin müssen wir anführen, dass die rohe, aus Aether-Weingeist durch Schwefelsäure gefällte Thioverbindung ein im Wasser unlösliches Sulfat enthält. Die Base aus diesem Sulfat war nicht krystallisirt zu erhalten, gab indessen genau die sämmtlichen, so sehr charakteristischen Reactionen des Thioanilins. Das Chlorhydrat hatte den theoretisch geforderten Salzsäuregehalt. Gef. 25,04 und 25,03 pCt. Salzsäure, ber. 25,26 pCt. Merkwürdig bleibt indessen, dass Salzlösungen dieser Base stets durch Schwefelsäure gefällt wurden. Der Niederschlag hatte annähernd die Zusammensetzung des basischen Thioanilinsulfats. Hiernach scheinen weitere Versuche angezeigt zu sein.

Entschwefelung und Mehrschwefelung; beiläufig verlangt ein Trithioanilin 33,70 pCt. Schwefel.

Weingeistige Kalilösung ist gegen 200° noch ohne Wirkung auf das Thioanilin, ebenso wenig reagirt geschmolzenes Aetzkali bei 230 bis 250° — wenigstens trat kein Anilin auf, und war scheinbar alle Base bis auf eine Bräunung intact geblieben.

Nascirender Wasserstoff aus Zinn und Salzsäure oder Natriumamalgam und Wasser hatte weiter keinen Einfluss, als dass zunächst etwas Schwefelwasserstoff auftrat; später unterblieb jede Einwirkung. Der Schwefelwasserstoff dürfte an spurweisen Beimengungen liegen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Thioanilin unter dunkelgrüner Färbung — wird erwärmt, so erfolgt eine sehr heftige Reaction, wobei Ströme von Untersalpetersäure entweichen. Hierbei entsteht viel Schwefelsäure und Pikrinsäure, ein Theil des Schwefels bleibt indessen, wenn auch stundenlang gekocht wurde, organisch verbunden — wahrscheinlich als eine Nitrosulfosäure. Das sorgfältig gereinigte Kaliumpräparat gab 14,64 pCt. Kalium, ber. 14,66 pCt.

Thioacetanilid. $C_6H_4 . N \begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}$
$>S$
$C_6H_4 . N \begin{matrix} H \\ C_2H_3O. \end{matrix}$

Entsteht auf Zusatz von Chloracetyl zu der Benzollösung der Thiobase. Die ganze Flüssigkeit wird zum Brei; man presst ab, extrahirt mit Wasser, um das beigemischte Chlorhydrat zu entfernen, und krystallisirt die rückständige Chlorverbindung aus Weingeist um.

Besser als mit Chloracetyl erhält man die Acetylverbindung, wenn man die Thiobase und überschüssigen Eisessig mehrstündig unter Rückfluss sieden lässt. Die saure Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem krystallisirten Magma von Thioacetanilid, dieses wird mit Aether abgewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt.

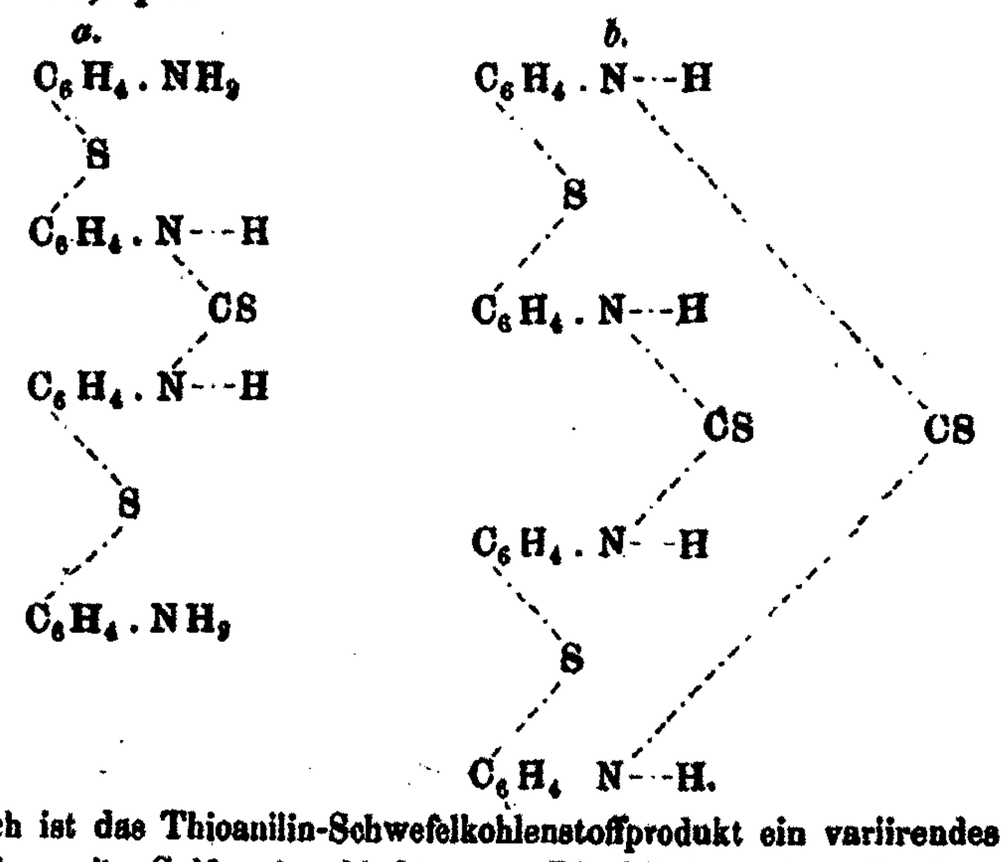
Die Verbrennung des ersten Präparats gab 63,63 und 5,29 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff, eine Schwefelbestimmung 10,69 pCt., das Mittel zweier Schwefelbestimmungen im zweiten Präparat war 10,72 pCt. Die Formel der Aethylverbindung verlangt 64,0, 5,33, 10,67 pCt. Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel. —

Das Thioacetanilid löst sich leicht in heissem, weniger in kaltem Alkohol, sehr wenig in Aether und kaum in Wasser. Aus Alkohol krystallisirt es in feinen weissen, oft etwas flachen Nadeln. Schmelzpunkt des Chloracetylpräparats 213,5°; des andern Präparats 215°. — Von verdünnter siedender Schwefelsäure wird die Acetylverbindung leicht zersetzt, wobei Essigsäure und Thioanilinsulfat entstehen.

Thiosulfocarbanilid. Werden Thioanilin und Schwefelkohlenstoff in weingeistiger Lösung erhitzt, so entweicht bald reichlich

Schwefelwasserstoff, allmälig fallen leicht gelbliche Flocken heraus. Die Abscheidung hält mehrere Tage an. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Weingeist und Aether gewaschen, dann mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht, um Schwefel, der aus Schwefelwasserstoff entstanden sein konnte, wegzunehmen.

Wie schon das Reinigungsverfahren zeigt, ist das Thioanilin-Schwefelkohlenstoffproduct in den geläufigen Lösungsmitteln nicht oder doch kaum löslich. Die Analyse dieses Körpers gab 61,63, 4,41, 21,5 pCt. Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel; ein zweites Präparat enthielt 22,83 pCt Schwefel. Die Formel *a*) verlangt 63,29, 4,64, 20,25 pCt. Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel; die Formel *b*) 60,47, 3,88 und 24,8 pCt.



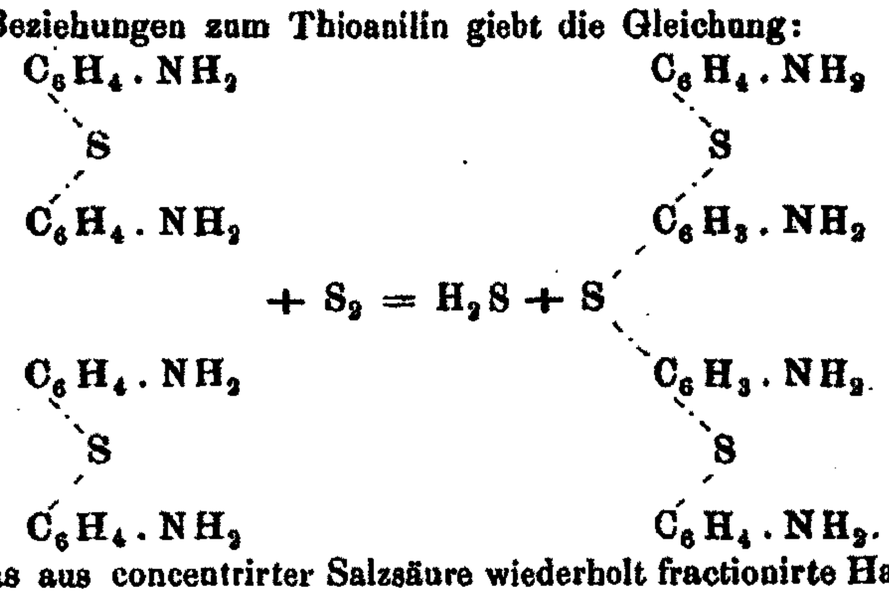
Hiernach ist das Thioanilin-Schwefelkohlenstoffprodukt ein variirendes Gemisch zweier Sulfocarbverbindungen. Die Mischung ist mikrokrystallinisch, sie schmilzt unter Zersetzung erst bei höherer Temperatur. Concentrirte siedende Salzsäure wirkt ziemlich langsam ein, wobei Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Thioanilin entstehen. Ein senfölartiges Product wurde nicht beobachtet — muss also wenig beständig sein.

Harzproducte der Anilinschwefelung. — Wir haben früher erwähnt, dass die direkte Anilinschwefelung nebenbei reichliche Harzbildungen mit sich bringt. Es schien Interesse zu haben, deren Schwefelgehalt kennen zu lernen, um über die Maximalschwefelung bei überschüssigem Anilin eine Vorstellung zu erhalten. Die rückständigen Harze (siehe beim Thioanilin) wurden, um allenfalls noch adhärirende Base zu entfernen, anhaltend mit salzsaurem Wasser ausgekocht Das Harz bildete nun eine schwarzgrünliche, harte, spröde,

heiss jedoch pechige und fadenziehende Masse, welche in concentrirter Salzsäure nicht unlöslich war. Um die geringe Basicität scheidungsweise zu verwerthen, digerirten wir das Harz mit warmer concentrirter Salzsäure, das dunkle Harzextract wurde in Wasser gegossen, was eine reichliche Fällung veranlasste, die durch überschüssiges Ammoniak noch grösser wurde. —

Das ausgeschiedene abgewaschene, bei 120° getrocknete Harz enthielt 20,87 pCt. Schwefel. Es entspricht dies genau dem Schwefelgehalt eines einfach geschwefelten Thioanilins. Verlangt 20,78 pCt. Schwefel. Da die Uebereinstimmung eine blos zufällige sein konnte, wurde das analysirte Harz wiederum wie früher mit concentrirter Salzsäure behandelt, dann der Schwefelgehalt im ungelösten, wie im gelöst gewesenen Theile bestimmt. Er hatte sich nicht verändert. Gefunden 20,54 und 20,82 pCt. Schwefel. — Merkwürdigerweise war auch das bei der ersten Salzsäureextraction ungelöst gebliebene Harz nicht höher geschwefelt. Wir haben es aus alkoholischer Lösung in zwei Portionen abgeschieden. Der Schwefelgehalt wurde wieder zu 20,51 und 20,60 pCt. gefunden. — Derselbe Schwefelgehalt, 20,80 pCt. bewährte sich für die Harzzugabe bei einer andern Darstellung von Thioanilin. Auch die Elementaranalysen zweier Harzfractionen führten zur Formel eines einfach geschwefelten Thioanilins. Gefunden 62, 44 und 4,72, dann 62, 56 und 4,80 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff; berechnet 62, 34 und 4,67 pCt.

Hiernach ist das Harz wohl zweifellos ein chemisches Individuum. Seine Beziehungen zum Thioanilin giebt die Gleichung:



Das aus concentrirter Salzsäure wiederholt fractionirte Harz bildet helle Flocken, schmilzt gegen 100° und erstarrt beim Erkalten zu einer honiggelben Masse. Concentrirte erhitzte Schwefelsäure löst das Harz zunächst fast farblos, wird dann chromoxydgrün, endlich bräunlichviolett. Eingiessen in Wasser brachte hier in keinem Stadium eine beachtenswerthe Farbenerscheinung.

Unter Zuzug von Bleiglätte geschwefeltes Harz enthielt an 35,7 pCt. Schwefel; aus diesem mit Salzsäure gezogenes Educt an 25 pCt. Doch

ist zu berücksichtigen, dass der Anilinüberschuss bei der Darstellung fast Null war.

Die vorerwähnten Analysen zeigen, dass bei stark überschüssigem Anilin und directer Schwefelung auf 1 Molecül Base maximal 1½ Aequivalente Schwefel fixirt werden. Wie weit die Substitution im Anilin bei überschüssigem Schwefel gehen kann, werden wir gelegentlich noch ermitteln.

Thiotoluidin. — Wie das Anilin entwickelt auch das Toluidin, wenn man es mit Schwefel erhitzt, reichlich Schwefelwasserstoff. Wir haben uns indessen auf das Bleioxydverfahren beschränkt.

Da die Schwefelung hier noch leichter erfolgt, wie beim Anilin, wurde nicht über 140° erhitzt, im Uebrigen verfuhr man wie früher. Neben dem Thiotoluidin entstehen schwefelreiche Harze. Sie bleiben grossentheils ungelöst, wenn man das trockene rohe Chlorhydrat im Wasser aufnimmt; ihre Abscheidung wird durch partielle Fällung vervollständigt. Ist dieses geschehen, so giebt überschüssiges Alkali ein reichliches Präcipitat von gelblicher, sofort fester Thiobase. Diese wird als salzsaures Salz mehrfach aus stark saurer Lösung umkrystallisirt, wieder abgeschieden und aus Weingeist reinkrystallisirt. Gefunden im Mittel zweier Bestimmungen 68,79, 6,74, 13,47 pCt. Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel, die Formel $C_{14}H_{16}N_2S$ verlangt: 68,85, 6,56 und 13,11 pCt. Das Thiotoluidin löst sich leicht in Aether, ziemlich leicht in Weingeist; in Wasser, auch in heissem, dagegen nur wenig. Aus Weingeist krystallisirt die Thiobase in grossen farblosen, dem Naphtalin ähnlichen Blättern, mehr benzoësäureartig aus den eigenen Salzlösungen. In diesen löst sie sich weit leichter als in reinem Wasser. Das Thiotoluidin ist geruch- und geschmacklos, reagirt neutral und schmilzt, wie übereinstimmende Versuche ergaben, bei 103,5—103°. Stark erhitzte Base entwickelt kratzende Dämpfe und zersetzt sich ähnlich wie Thioanilin.

Das Thiotoluidin bildet zweisäurige Salze, welche gut krystallisiren, indessen schon durch viel Wasser zersetzt werden. Sie reagiren hier nach stark sauer.

Thiotoluidinchlorhydrat. $C_{14}H_{16}N_2S.2HCl$. — Anhydrisches Salz; Mittel zweier Bestimmungen 22,68 und 10,25 pCt. Salzsäure und Schwefel, berechnet 23,03 und 10,09 pCt. — Wird aus salzsaurem Wasser in langen farblosen und schön glänzenden Prismen erhalten. Platinchlorid fällt aus concentrirten Lösungen feine gelbe Nadeln der Doppelverbindung $C_{14}H_{16}N_2S.2HCl+PtCl_4$. Gefunden im bei 100° getrockneten Salz 29,65 pCt. Platin, berechnet 30,13 pCt. Verdünnte Lösungen des Chlorhydrats verhalten sich gegen Platinchlorid wie die entsprechende Anilinverbindung.

Thiotoluidinsulfat. $C_{14}H_{16}N_2S.H_2SO_4$. — Gefunden 28,96 und 28,77 pCt. Schwefelsäure, berechnet 28,66 pCt. Präcipitirt

aus alkoholischen Lösungen der Base als blendend weisser anhydrischer Niederschlag. Wird durch kochendes Wasser unter Abscheidung von Base grossentheils zersetzt, krystallisirt dagegen aus schwefelsäurehaltigem Wasser in wawellitähnlichen Nadelgruppen, die zwei Molecüle Krystallwasser enthalten. Gefunden 9,39, berechnet 9,52 pCt. Wasser. Erhitzte concentrirte Schwefelsäure löst das Thiotoluidin zunächst fast farblos, dann erfolgt malagafarbene Bräunung. Saure Lösungen der Base werden durch Erhitzen mit Oxydationsmitteln (wie Eisenchlorid, Kaliumbichromat, Kaliumchlorat und Salzsäure u. s. w.) zuerst gelb, dann braunroth, hierauf himbeerroth tingirt, endlich fallen dunkle Flocken heraus. Durch Chlorwasser entsteht schon in der Kälte eine tief gelbrothe Färbung.

Noch mögen hier einige, wenn auch wenig erspriessliche Versuche, Benzol zu schwefeln, angeführt werden.

Wird Benzol durch siedenden Schwefel gejagt, so macht sich Schwefelwasserstoff bemerkbar; das Destillat enthält ein Oel, welches wie Mercaptan riecht, indessen in nicht genügender Menge erhalten wurde. Aehnliche Widerwärtigkeiten brachte auch die Bleioxyd-Schwefelreaction; energischer, also wie die Pentahaloïdverbindungen, reagirt Fünffach-Schwefelphosphor. Die Mischung liefert schon am Rückflusskühler reichlich Schwefelwasserstoff; das Reactionsproduct ist jedoch nicht destillirbar und, wie es scheint, stets phosphorhaltig (Phenylthiophosphat?) Rothglühender Spiessglanz wird bekanntlich durch Wasserstoff leicht reducirt. Auch Benzol giebt c. p. stromweise Schwefelwasserstoff; ausser wenig stinkendem Oel war indessen nur ein naphtalinähnlicher, leicht mit Wasserdämpfen flüchtiger und kümmelartig riechender Körper entstanden. Dies sind die Eigenschaften des Diphenyls, welches bei hohen Hitzegraden, wie bekannt, direct aus Benzol entsteht. Unsere sorgfältig gereinigte und zweimal mit Wasserdämpfen übergetriebene Substanz schmolz schon bei 65°, für Diphenyl werden 70,5° angegeben. Eine Elementaranalyse beseitigte indessen jeden Zweifel. Gefunden 93,30 und 6,48 pCt. Kohlenstoff, Wasserstoff, berechnet für Diphenyl 93,50 und 6,50 pCt. Das Schwefelantimon scheint im Wesentlichen nur die Diphenylwandlung des Benzols zu beschleunigen.

Zum Schluss wollen wir noch hervorheben, dass das Thioanilin und Thiotoluidin den ersten sicher constatirten Fall einer directen Schwefelung organischer Substanzen bilden. Wie der Schwefel werden sich auch wahrscheinlich Selen und Tellur in organische Verbindungen einführen lassen. Die Analogie mit der Halogengruppe wäre dann eine vollständige.

Noch haben wir der angenehmen Pflicht zu genügen, Herrn A. Mylius, von der rühmlichst bekannten Firma J. R. Geigy in

Basel, unsern besten Dank auszusprechen, für die Liberalität, womit er uns unbeschränkte Quanta chemisch reiner Benzolderivate zur Verfügung stellte.

Zürich, Universitätslaboratorium, den 25. April 1871.

---

118. C. Schorlemmer: Ueber einige Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe.

(Eingegangen am 28. April.)

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über diese Kohlenwasserstoffe habe ich die folgenden dargestellt und näher untersucht; dieselben sind alle normale, d. h. die Kohlenstoffatome sind in einer einfachen Kette aneinandergereiht.

	Aus Steinöl Siedepunkte.	Aus den Säuren $C_n H_{2n-2} O_4$ Siedepunkte.		S. g. Alkoholradicale Siedepunkte.	Aus Mannit Siedepunkt.
C_5H_{12}	37— 39°	—		—	—
C_6H_{14}	69— 70°	69,5°	Dipropyl	69— 71°	71,5°
C_7H_{16}	98— 99°	100,5°		—	—
					Aus Methylhexylcarbinol.
C_8H_{18}	123—124°	124°	Dibutyl	123—125°	124°

Dass dieselben wirklich die ihnen zugeschriebene Constitution haben, ergiebt sich theils aus ihrer Bildungsweise; Dipropyl erhielt ich aus normalem Propyljodid und Dibutyl aus normalem Butyljodid. Bei den übrigen wurde dieselbe dadurch ermittelt, dass sie in Alkohole verwandelt und deren Oxydationsproducte untersucht wurden; so lässt sich z. B. der Hexylwasserstoff aus Steinöl sowohl als der aus Mannit leicht in secundären Hexylalkohol, Methylbutylcarbinol überführen, welcher bei der Oxydation Essigsäure und normale Buttersäure liefert.

In einer Mittheilung in den Ann. Chem. Pharm. 147, S. 219 habe ich die Beziehungen zwischen Siedepunkt und Constitution dieser Kohlenwasserstoffe besprochen. Ich habe damals den Kohlenwasserstoff C_8H_{18} aus Methylhexylcarbinol nicht zu den normalen gezählt, derselbe ist aber identisch mit Dibutyl, mit dem auch der von Zinke aus dem primären Octylalkohol erhaltene Kohlenwasserstoff identisch ist. Zinke hat auch Dioctyl dargestellt, welches folglich auch dieser Gruppe angehört, und es scheint mir wahrscheinlich, dass das von Brazier und Gossleth durch Electrolyse der Oenanthylsäure erhaltene Dihexyl ebenfalls hierher gehört. Wir kennen also jetzt die folgenden normalen Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2}:

	Siedepunkte gefunden im Mittel	Siedepunkte berechnet	Differenz
$C\ H_4$			
$C_2\ H_6$			
$C_3\ H_8$			
$C_4\ H_{10}$	1°	1°	
$C_5\ H_{12}$	38°	38°	37°
$C_6\ H_{14}$	70°	71°	33° = 37° — 4
$C_7\ H_{16}$	99°	100°	29° = 33° — 4
$C_8\ H_{18}$	124°	125°	25° = 29° — 4
$C_{12}\ H_{26}$	202°	201°	4 × 19°
$C_{16}\ H_{34}$	278°	278°	4 × 19°

Bei der Berechnung der Siedepunkte wurde angenommen, dass, wie es wahrscheinlich scheint, die Siedepunktsdifferenz bei den Anfangsgliedern stetig um 4° kleiner wird, bis sie in die wohlbekannte Differenz 19° übergeht.

---

119. Th. Zincke: Zur Kenntniss der Ditolyle.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 1. Mai.)

Gelegentlich der Untersuchung des Benzyltoluols, mit welchem Namen ich den S. 298 dieser Berichte (IV) beschriebenen Kohlenwasserstoff bezeichnen will, hielt ich es für geeignet, die vor längerer Zeit von Fittig (Ann. Chem. Pharm. 139, 178) über eins der isomeren Ditolyle angestellten Versuche zu wiederholen. Es schien mir dieses um so nöthiger zu sein, als die von Fittig für sein Ditolyl angegebenen Eigenschaften sehr nahe mit denen meines Benzyltoluols übereinstimmten, so dass eine Identität beider nicht unmöglich schien. Auch war es ja denkbar, dass hier zwei isomere Ditolyle, deren die Theorie bis zu sechs voraussehen lässt, vorlagen, und ein vergleichendes Studium beider würde dann diese Isomerie festgestellt haben. Es lag ferner die Vermuthung nahe, dass Fittig, da er zur Verdünnung Benzolkohlenwasserstoffe anwandte, durch eine ähnliche Reaction wie die kürzlich von mir beobachtete, eine zweite Modification des Benzyltoluols erhalten haben konnte. Ich habe schon in der Abhandlung über diesen Kohlenwasserstoff bemerkt, dass derselbe kein Ditolyl sei und will heute nur die bei der Untersuchung des letztern gewonnenen Resultate zusammenstellen.

Zur Darstellung von Ditolyl bin ich zuerst von festem Bromtoluol ausgegangen. Dasselbe wurde in wasserfreiem Aether gelöst und mit der nöthigen Menge Natrium behandelt. Hierbei ist für gute Abkühlung Sorge zu tragen, denn die Reaction wird leicht heftig; es entwickelt sich dann Wasserstoff, und eine sehr beträchtliche Menge

Toluol wird regenerirt. Aber auch bei Anwendung von Kältemischungen und starker Verdünnung mit Aether habe ich nicht unbedeutende Mengen von Toluol erhalten (aus 40 Grm. Bromtoluol über 8 Grm.), ohne hierbei jedoch das Auftreten von Wasserstoff beobachten zu können.

In allen Fällen wurde die erhaltene Masse mit Aether erschöpft, der Aether und das entstandene Toluol abdestillirt, der syrupdicke zähe Rückstand in wenig Aether gelöst, mit viel Alkohol versetzt, und die Mischung bis zum Verdunsten des Aethers hingestellt. Es scheidet sich hierdurch eine grosse Menge eines festen, gelben, in Aether, Chloroform und Benzol sehr leicht löslichen, in Alkohol schwer löslichen Körpers ab, über dessen Natur ich mir vorläufig kein Urtheil erlauben kann. Das Filtrat wurde vom Alkohol befreit und der ölige, eine Menge Krystalle enthaltende Rückstand der Destillation unterworfen; es ging ein farbloses Oel über, welches in der Vorlage grösstentheils zu wohl ausgebildeten Krystallen erstarrte. Durch Abgiessen und Abtropfenlassen wurden dieselben vom Oel befreit und wiederholt aus Alkohol und aus Aether umkrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten einer ätherischen Lösung erhält man prachtvolle, glasglänzende Prismen; beim Erkalten einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung weisse aneinander gereihte Blättchen. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 121°, und hielt ich dieselben aus diesem Grunde anfangs für Stilben, dessen Bildung bei der Darstellung von Ditolyl auch Fittig anführt (Zeitschr. f. Chem 1867, 118). Die Analyse, das Verhalten gegen Brom und die Form der Krystalle lassen jedoch diese Vermuthung als unrichtig erscheinen.

Die Analyse ergab 92,15 C und 7,71 H, während sich für die Formel $C_{14}H_{14}$ 92,31 pCt. und 7,69 pCt., für die Formel $C_{14}H_{12}$ (Stilben) 93,33 pCt. und 6,66 pCt. berechnen. Mit Brom in ätherischer Lösung versetzt, entstand keine Ausscheidung von schwerlöslichem Stilbenbromid, sondern nur eine braunrothe Färbung der Flüssigkeit. Die Messung der Krystalle verdanke ich der Güte des Hrn. Professor vom Rath, welcher mir darüber das Folgende mitgetheilt hat:

„Krystallsystem monoklin.
Verhältniss der Axen a (Klinoaxe), b (Orthoaxe), c (Verticalaxe) = 1,1671 : 1 : 0,71417.
Axenschiefe (Winkel der Axen a und c, vorne oben) = 93° 36⅔.

Beobachtete Formen:

Verticale Prismen	$m = (a : b : \infty c)$,	∞P
„ „	$n = (\frac{1}{2}a : b : \infty c)$,	$\infty P2$
„ „	$l = (a : \frac{1}{2}b : \infty c)$,	$(\infty P2)$
Klinodoma . . .	$q = (\infty a : b : c)$,	$(P\infty)$

Hemidoma . . . $p = (a : \infty b : c)$, $-P\infty$
„ . . . $x = (a' : \infty b : c)$, $P\infty$
Hemipyramide . . $o = (a : b : c)$, $-P\infty$

Die Axenelemente wurden hergeleitet aus folgenden drei Fundamentalmessungen:

$m : m'$ (seitlich) $= 98^0\,42'$ $q : m = 118^0\,18'$ $q : m' = 114^0$.

Berechnete Winkel:

$m : m'$ (vorn)	$= 81^0\,18'$	$q : q'$	$= 109^0\,2'$
$m : a$ . . .	$= 130^0\,39'$	$b : q$	$= 125^0\,29'$
$a : n$ . . .	$= 149^0\,47'$	$a : q$	$= 92^0\,56\frac{1}{3}'$
$b : l$ . . .	$= 156^0\,46'$	$a : p$	$= 124^0\,5\frac{2}{3}'$
$a' : x$ . . .	$= 118^0\,49'$	$o : o'$	$= 118^0\,48'$
$a : o$ . . .	$= 118^0\,51'$	$o : q$	$= 154^0\,5\frac{1}{3}'$
$b : o$ . . .	$= 120^0\,36'$	$o : m$	$= 134^0\,28'$
$p : o$ . . .	$= 149^0\,24'$		(gemessen $= 134^0\,31'$)
$p : q$ . . .	$= 134^0\,34'$		

Die Krystalle sind in der Richtung der verticalen Axe ausgedehnt; die gewöhnliche Flächenausbildung zeigen die Figur 1 (eine gerade Projection auf die Horizontalebene) und 2 (eine ebensolche auf die Fläche b).

Fig. 1.

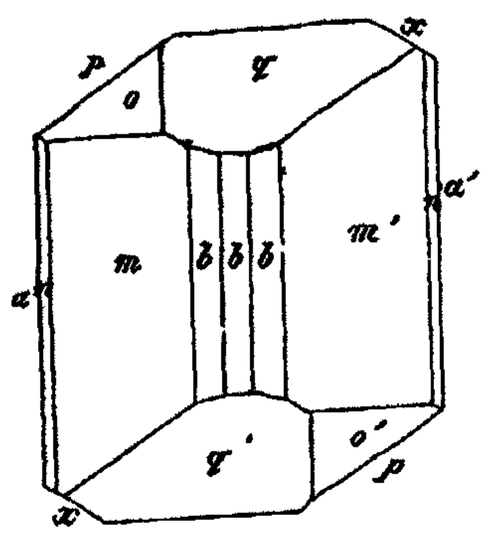
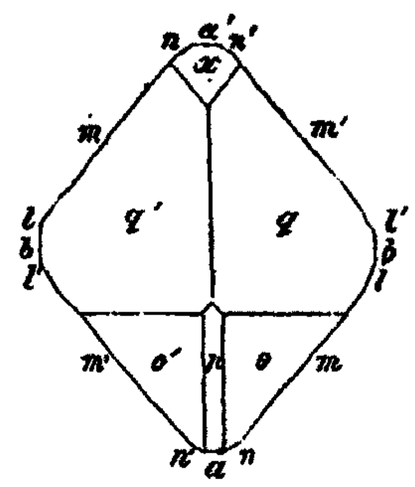


Fig. 2.



Neben den einfachen Krystallen wurden auch Zwillinge beobachtet — nach dem Gesetze: Zwillingsebene die Fläche x, $P\infty$. Die Verwachsung erfolgte stets mittelst Durchkreuzung, wobei die Arme des schiefen Kreuzes entweder verlängert (Figur 3) oder verkürzt (Figur 4) sich darstellen. Die Bestimmung des Zwillingsgesetzes ergab sich aus der Beobachtung, dass die einspringende Zwillingskante $m : \underline{m}$ parallel ist den Kanten $m : q$ und $q : x$ einerseits, sowie $\underline{m} : \underline{q}$ und $\underline{q} : \underline{x}$ andererseits. Die Verticalaxen der zum Zwilling verbundenen Individuen bilden demnach den Winkel $122^0\,22'$, respective

57° 38'. Die einspringende Kante, zu welcher die Flächen m m an der Zwillingsebene sich begegnen, beträgt 143° 24', die ausspringende Kante o : o gleichfalls über der Zwillingsebene 133° 42'.

Fig. 3.

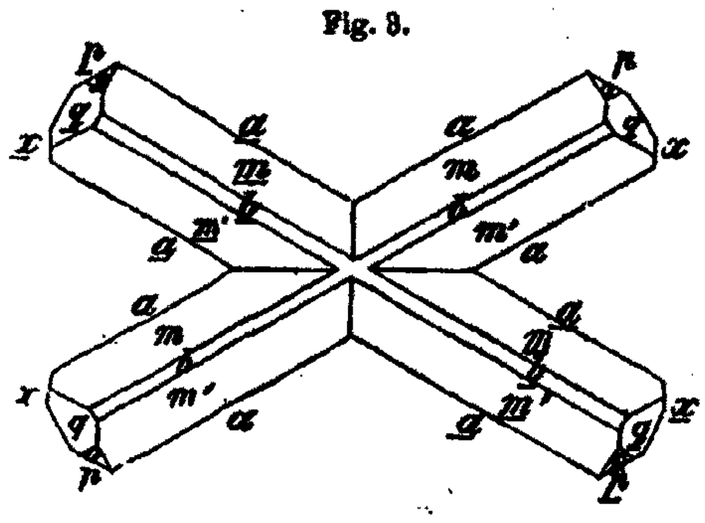
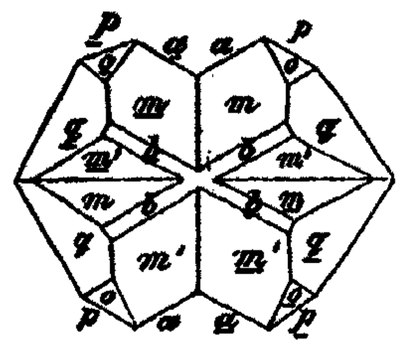


Fig. 4.



Nach Märker krystallisirt das Stilben aus Alkohol in zollgrossen rhombischen Tafeln, und nach Messungen von Laurent stimmt es weder im Habitus noch in den Winkeln mit dem von mir dargestellten Körper überein. Die erhaltenen Krystalle können also wohl kaum etwas anderes als Ditolyl und zwar das dem festen Bromtoluol entsprechende Paraditolyl sein.

Das neben den Krystallen in geringer Menge erhaltene eigenthümlich aromatisch riechende Oel siedete nach wiederholtem Fractioniren bei 283 — 288° und gab bei der Analyse Zahlen, welche der Zusammensetzung des Ditolyls nahezu entsprechen (C = 91,57, H = 7,77). Mit dem von Fittig erhaltenen ist es des höhern Siedepunktes wegen (Fittig giebt 272° an) wohl nicht identisch, doch darf man nach meinen Erfahrungen auf die Siedepunkte sehr hoch siedender Flüssigkeiten, wenn die Angaben darüber von verschiedenen Beobachtern herrühren, keinen allzugrossen Werth legen; Thermometer und Siedegefäss kommen zu sehr dabei in Betracht *).

Ob nun aber dieses Ditolyl aus der geringen, noch in dem festen Bromtoluol enthaltenen Menge von flüssigem Bromtoluol entstanden, also ein Ortho- oder Metaditolyl ist, oder ob es ein intermediäres, also beispielsweise Orthoparaditolyl vorstellt, kann ich erst entscheiden, wenn ich aus flüssigem Bromtoluol (Meta oder Ortho) Ditolyl dargestellt haben werde. Ich habe allerdings in dieser Richtung schon einige Versuche ausgeführt und aus rohem Bromtoluol und auch aus Chlortoluol, welches jedenfalls 2 Modificationen enthält, Ditolyl dargestellt, welches seiner Herkunft nach ein intermediäres sein sollte. In beiden Fällen wurde nur sehr wenig festes Ditolyl, dagegen mehr

*) Zu meinen Versuchen habe ich mich desselben Thermometers und derselben Gefässe bedient.

farbloses, aromatisches Oel erhalten. Das aus dem Chlortoluol dargestellte kochte bei 273—278° und gab ebenfalls der Formel $C_{14}H_{14}$ entsprechende Zahlen (C = 91,62 pCt., H = 7,81 pCt.). Es ist vielleicht identisch mit dem von Fittig aus rohem Bromtoluol erhaltenen Ditolyl.

Einen sichern Aufschluss über die Natur dieser verschiedenen Producte wird man jedoch nur durch Oxydation, welche Säuren geben muss, erhalten können. Nach meinen bisherigen Beobachtungen, gehen die flüssigen Ditolyle mit Leichtigkeit bei der Oxydation in Säuren über, die mir interessante Isomeriefälle zu versprechen scheinen, und mit deren Studium ich augenblicklich beschäftigt bin. Auch das feste Ditolyl werde ich zu oxydiren suchen, denn die ausserordentliche Verschiedenheit desselben von den flüssigen Producten ist mir einigermaassen auffällig. Leider wird die Untersuchung durch die geringe Ausbeute bei allen Darstellungen der Ditolyle eine sehr schwierige; auch aus rohem Bromtoluol und aus Chlortoluol entsteht in grosser Menge der erwähnte gelbe Körper und regenerirt sich zugleich Toluol: Thatsachen, die auf eine nicht ganz einfach verlaufende Reaction schliessen lassen, und die bei der Bestimmung der Constitution der Ditolyle zu beachten sein werden.

---

120. Adolf Schröder: Untersuchungen über den Valeraldehyd. (I. Theil.)

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. LXXVII; vorgetr. von Hrn. A. W. Hofmann.)

Darstellung und Eigenschaften des Valeraldehyds.

Der zu dieser Arbeit benutzte Valeraldehyd war nach der Parkinson'schen Methode dargestellt. Die Rectification des mit Natriumcarbonatlösung aus dem Valeraldehyd-Natriumsulfit abgeschiedenen Aldehyds ergab folgenden Siedpunkt. Von dem 200 Gr. betragenden Destillat gingen 18 Gr. von 91—92,5° C. über; 132 Gr. bei 92,5° C.; der Rest von 50 Gr. bis zu 94 C. (Höher siedende Producte traten absolut nicht auf.) Eine nochmalige Rectification der bei 92,5° destillirten Portion lieferte 128 Gr. constant bei 92,5° C. siedenden Valeraldehyd. Barometer 758,2^{mm}, kalte Quecksilbersäule 4^{mm}, Thermometer im Dampfe. (Kopp giebt 93,6—93,8 C. bei 760^{mm} an.

Das spec. Gewicht wurde aus 3 Versuchen bei 12,5° C. zu 0,768 gefunden.

Eine Dampfdichtebestimmung des Valeraldehyds im Alkoholdampfe (sämmtliche in dieser Arbeit angeführten Dampfdichtebestimmungen

sind in der Barometerleere genommen) führte zur Zahl 48,06; Rechnung 48,00.

Einwirkung des Chlors auf den Valeraldehyd.

Die durch Einwirkung gasförmigen Chlors auf den Valeraldehyd erzeugten Derivate desselben sind verschieden je nach der kürzeren oder längeren Action des Chlors.

Leitet man Chlor in Valeraldehyd, so lange der letztere solches noch absorbirt (indem man die Einwirkung zuletzt durch Erwärmen der Flüssigkeit im Chlorcalciumbad auf 145° C. unterstützt) und nimmt nach beendeter Reaction das überschüssige Chlor durch einen Kohlensäurestrom hinweg, so erhält man ein zwischen 180 und 215° C. siedendes Rohproduct aus dem durch häufige Rectification eine zwischen 203 und 204° C. siedende Flüssigkeit gewonnen wird. Die Analyse derselben ergab 33,27 p. C. Kohlenstoff, 3,31 p. C. Wasserstoff, 58,70 p. C. Chlor; entsprechend der Formel $C_{10}H_{12}Cl_6O$. Die Verbindung ist offenbar entstanden durch Chlorirung zweier Mol. Aldehyd unter Austritt eines Mol. Wasser.

$$2(C_5H_{10}O) + 6(ClCl) = C_{10}H_{12}Cl_6O + H_2O + 6HCl$$

und kann betrachtet werden als das Chlorsubstitutionsproduct des Körpers $C_{10}H_{18}O$, einer Verbindung, die schon früher durch Einwirkung von Kalk auf Valeraldehyd (Fittig, Ann. Chem. Pharm. 117, 68) von Zinkaethyl auf Valeraldehyd (Rieth und Beilstein, Ann. Chem. Pharm. 126, 242) und auch durch Erhitzen von Valeraldehyd auf 240° C. unter Druck (Borodin, Berichte II. 552; III. 423) erhalten worden ist.

Der Körper $C_{10}H_{12}Cl_6O$ ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; mit Wasser geht er keine Verbindung ein, ebenso nicht mit Alkalisulfit; er besitzt einen äusserst widerlichen Bockgeruch; spec. Gewicht bei 14° C. = 1,397.

Kalte Salpetersäure verändert ihn nicht; rauchende verwandelt ihn bei längerem Kochen in ein Nitroproduct (nicht in eine Säure); constatirt ward dies durch Behandeln der Nitroverbindung mit Zink und Salzsäure und durch das hierbei erfolgende Auftreten einer Base.

Kochendes alkoholisches Natriumhydrat zerlegt den Körper $C_{10}H_{12}Cl_6O$; Chlornatrium wird in reichlicher Menge ausgeschieden und aus dem Filtrat sondert sich auf Wasserzusatz ein Oel ab. Die Rectification desselben ergiebt ein Product, das constant zwischen 208 und 210° C. siedet; die Analyse liess folgende Zusammensetzung erkennen: 41,53 p. C. Kohlenstoff, 3,58 p. C. Wasserstoff, 49,08 p. C. Chlor, entsprechend der Formel $C_{10}H_{10}Cl_4O$; diese Verbindung ist aus dem ursprünglichen Körper $C_{10}H_{12}Cl_6O$ durch Abspaltung zweier Mol. Salzsäure entstanden. Sie ist von einem angenehmen

menthaartigem Geruch; spec. Gewicht bei 14° C. = 1,272; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Sättigt man Valeraldehyd unvollkommen mit Chlorgas (Einleiten eines langsamen Chlorstromes während 24 Stunden in eine Menge von 200 Grammen Valeraldehyd, die in einer Kältemischung stand), so tritt ein niedriger siedender Körper von geringerem Chlorgehalt als im ersten Falle auf.

Die Rectification des so erhaltenen, zwischen 120—215° C. siedenden Rohproductes ergab einerseits die aus dem Vorhergehenden schon bekannten hochsiedenden Producte (zwischen 180—215° C.), andererseits nach wiederholter Destillation des zwischen 120—140° C. übergegangenen Antheils, einen constant zwischen 134—135° C. siedenden Körper. Die Analyse desselben führte zu folgenden Werthen: 49,51 p.C. Kohlenstoff, 7,21 p. C. Wasserstoff und 29,58 p.C. Chlor, entsprechend der Formel C_5H_9ClO; die Dampfdichtebestimmung ergab den Werth 59,93; die Rechnung verlangt 60,25.

Alkohol und Ammoniak greifen den Körper mit Leichtigkeit an; in ersterem löst er sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. Mit Wasser zerlegt er sich nicht in Salzsäure und Valeriansäure, ist also nicht identisch, sondern nur isomer mit dem aus Kaliumvalerat durch Phosphoroxychlorid entstehenden Chlorvaleryl C^5H^9ClO.

Mit Alkalibisulfit giebt er eine gut krystallisirte Verbindung, welche der Analyse unterworfen wurde. Der Körper C_5H_9ClO ist hierdurch als ein Aldehyd, in dem ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Chlor vertreten ist, d. h. als Monochlorvaleraldehyd charakterisirt.

Derselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether spec. Gewicht bei 14° C. = 1,108.

Das Einschieben eines Wasserrestes an die Stelle des Chlors im monochlorirten Valeraldehyd muss eine der Valeriansäure isomere Verbindung ergeben; der Ersatz dieses Wasserrestes durch die Aethoxylgruppe einen dem Aethylvalerat isomeren Körper; durch Einführen der Amidgruppe an die Stelle des Hydroxyls endlich wird man zu einem Isomeren des Valeramids gelangen. Ich beabsichtige diese Reactionen zum Gegenstand eines eingehenden Studiums zu machen.

Sulfovaleraldehyd und Selenovaleraldehyd.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf trockenen Valeraldehyd entsteht keine Verbindung beider Körper; die Gegenwart von Wasser ist hierzu nöthig. Eine Lösung von 1 Theil Valeraldehyd in 25 Theilen Wasser ward durch einen Schwefelwasserstoffstrom zuerst milchig getrübt, dann nach einiger Zeit in einen Krystallbrei verwandelt. Die abgepresste und getrocknete Verbindung ergab bei der

Analyse die Zahlen 58,91 p. C. Kohlenstoff, 9,93 p. C. Wasserstoff und 31,32 p. C. Schwefel; entsprechend der Zusammensetzung $C_5H_{10}S$.

Eine Dampfdichtebestimmung derselben führte zu der Zahl 50,76; die Rechnung erfordert 51,00.

Der so gebildete Sulfovaleraldehyd, entstanden durch den Ersatz des Sauerstoffatoms im Valeraldehyd durch Schwefel, ist demnach eine monomoleculare Verbindung, nicht eine trimoleculare, wie dies von Hrn. Prof. Hofmann (Berichte III. 588) für den Sulfaldehyd der Aethyl- und Methylreihe nachgewiesen worden ist.

Wie die Darstellung ergiebt, tritt diese Verbindung gleich als der reine Sulfovaleraldehyd auf, ohne vorher ein ölförmiges Product, sei es mit Schwefelwasserstoff, sei es mit Valeraldehyd, erzeugt zu haben (wie solches die Eigenschaft des Aldehyds der Aethylreihe ist).

Der Sulfovaleraldehyd ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; er krystallisirt aus heissem Aether in schneeweissen asbestartigen Krystallformen. Schmelzpunkt 69° C. Er ist von einem ausserordentlich widerlichen, auf das Hartnäckigste anhaftendem Geruche. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, stösst er, unter Zersetzung, weisse Dämpfe von unbeschreiblichem Geruche aus und verbrennt schliesslich mit blauer Flamme. Im Vacuum ist er unzersetzt sublimirbar.

In analoger Weise entsteht der Selenovaleraldehyd beim Durchleiten eines Stromes von Selenwasserstoffgas durch eine Lösung von Valeraldehyd in Wasser. Die Flüssigkeit trübt sich hierbei und lässt ein Oel zu Boden fallen, welches, einige Zeit der Kälte ausgesetzt, zu einer Krystallmasse erstarrt. Die Analyse der getrockneten und abgepressten Krystalle ergab 52,78 p. C. Selen, entsprechend der Zusammensetzung $C_5H_{10}Se$. Schon bei gewöhnlicher Temperatur ist dieser Körper in einem Gasstrom mit Wasserdämpfen flüchtig; das in oben erwähnter Darstellung zur Ableitung überschüssigen Selenwasserstoffgases dienende Rohr war nach Beendigung der Reaction mit einer krystallinischen Schicht von Selenvaleraldehyd bedeckt. Eine Analyse desselben wies 53,06 p. C. Selen darin nach. Die Formel $C_5H_{10}Se$ erfordert 53,18.

Schon bei 30° C. zerlegt sich der Selenvaleraldehyd mit metallischem Quecksilber; eine Dampfdichtebestimmung war desshalb unausführbar. Gleicherweise ist er nicht umzukrystallisiren; die Lösung desselben in Aether, Alkohol, Methylalkohol zerlegt sich nach kurzer Zeit unter Zurücklassung eines Selenspiegels. Nur durch Sublimation bei gewöhnlicher Temperatur, wie oben erwähnt, ist eine Reinigung möglich. Man erhält ihn dadurch in schönen weissen Krystallkrusten. Der Schmelzpunkt ist 56,5° C. Er ist von einem furchtbaren Geruch und das Arbeiten mit ihm erzeugt Athembeschwerden und Herzklopfen.

Trockenes Ammoniakgas verwandelt ihn in Selenvaleraldin.

Wegen der zu erwartenden völligen Analogie desselben mit dem Thiovaleraldin habe ich mich mit dem qualitativen Nachweis seines Auftretens begnügt.

---

121. W. Preyer: Quantitative Spectralanalyse.

(Eingegangen am 2. Mai.)

In der Sitzung vom 27. März d. J. hat Hr. R. Vierordt der Gesellschaft eine Mittheilung „Ueber die Anwendung des Spectral-Apparates zur quantitativen Bestimmung von Farbstoffen" vorgetragen, welche den Schein erwecken könnte, als sei diese Anwendung des Spectroskops neu. Hr. Vierordt schreibt: Die nächste Aufgabe bei der quantitativen Bestimmung farbiger Körper auf spectralanalytischem Wege — eine Aufgabe, die man sich bisher in den chemischen Laboratorien bekanntlich noch nicht gestellt habe — bestehe darin, in irgend welcher Region des Spectrums die Absorption des Lichtes durch den diaphanen Körper zu messen. Schon im Jahre 1866 habe ich mir die Aufgabe in meinem damaligen physiologisch-chemischen Laboratorium in Bonn gestellt und gelöst. Die Methode nebst Versuchen ist veröffentlicht in den Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 140. S. 187—200. 1866. Sie hat sich inzwischen in mehreren Laboratorien als brauchbar bewährt. Sie beruht auf der Messung des absorbirten Lichtantheils eines beliebig gewählten Spectralabschnitts durch Verdünnung der Farbstofflösung mit Wasser, während Hr. Vierordt die Lichtabsorption durch Bestimmung der Intensitätsverminderung des Lichtes in einem beliebig gewählten Spectralbezirk misst. Das Princip der Methode, aus dem Grade der Verdunkelung eines Spectralabschnittes durch einen transparenten Farbstoff die Menge dieses letzteren zu bestimmen, ist demnach schon vor fünf Jahren mit dem besten Erfolge verwerthet worden.

---

122. Sima M. Losanitsch aus Belgrad: Notiz über das vierfach nitrirte Diphenyl.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. LXXVIII; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Die verhältnissmässig kleine Anzahl hochamidirter Kohlenwasserstoffe, welche bisher bekannt geworden ist, hat Veranlassung zu einigen Versuchen gegeben, über welche, obwohl sie den gewünschten Erfolg nicht hatten, mir einige Bemerkungen gestattet seien.

Unter den Körpern, welche in dem angedeuteten Sinne eine Ausbeute versprachen, mussten vor Allem die polyphenylirten Kohlen-

wasserstoffe in Betracht kommen. Ich habe als den am leichtesten zugänglichen das **Diphenyl** gewählt.

Bei der Darstellung des Diphenyls, sowie auch des bereits bekannten dinitrirten Derivates, welches sich, wie man weiss, bei der Amidirung in Bensidin verwandelt, habe ich sämmtliche Erscheinungen beobachtet, welche Hr. **Fittig** beschrieben hat*).

Löst man die schönen Nadeln des dinitrirten Diphenyls in der Kälte nochmals in rauchender Salpetersäure auf und versetzt die klare, rothbraungefärbte Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Wasser, so fällt eine weissgelbe, völlig amorphe Masse nieder, welche in Wasser unlöslich ist. Dieser Körper bildet sich aus dem Diphenyl direct, wenn man den Kohlenwasserstoff in einem erheblichen Ueberschusse einer Mischung gleicher Volume rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure auflöst und die Flüssigkeit mit Wasser fällt. In Alkohol ist die Nitroverbindung etwas löslich, noch mehr in Aether, aber alle Versuche, sie aus diesen oder anderen Lösungsmitteln zu krystallisiren, sind vergeblich gewesen. Man erhält unter allen Umständen eine amorphe, zerreibliche Masse, welche bei 140° schmilzt.

Die Analyse, für welche die Substanz nicht weiter gereinigt werden konnte, charakterisirt das amorphe Product als **vierfach nitrirtes Diphenyl**:

$$C_{12}H_6N_4O_8 = C_{12}H_6(NO_2)_4,$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung der gefundenen mit den berechneten Werthen ergiebt:

	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C_{12}	144	43,11	42,64	42,51	—
H_6	6	4,80	2,54	2,52	—
N_4	56	16,76	—	—	16,55
O_8	128	38,33	—	—	
	334	100,00			

Reductionsmittel — Schwefelammonium sowohl als Zinn und Salzsäure — greifen die vierfach nitrirte Verbindung mit Lebhaftigkeit an, die Flüssigkeit färbt sich tiefbraun, und Säuren eignen sich aus dem Reductionsproduct basische Körper an. Soweit meine Beobachtungen reichen, sind es zwei Verbindungen, welche sich auf diese Weise bilden, wahrscheinlich eine halbnitrirte, halbamidirte und eine vollständig amidirte.

Leider ist es mir nicht gelungen, die Verbindungen zu trennen; sie bieten in ihren Eigenschaften noch weniger Anhaltspunkte für die Reindarstellung als die Nitroverbindung, aus welcher sie entstanden

*) Fittig, Ann. Chem. Pharm. CXXIV. 275.

sind. Ich unterlasse es, mehrfache Analysen, welche ich von der Substanz gemacht habe, anzuführen, da sie eine einfache Interpretation nicht gestatten.

---

123. Andreas Arzruni aus Armenien: Beitrag zur Geschichte des geschwefelten Harnstoffs.

(Aus dem Berl. Univ. Lab. LXXIX. vorgetr. v. Hrn. A. W. Hofmann.)

Seit die Chemiker in dem Carbanilid mit dem ersten substituirten Harnstoffe, in dem Sulfocarbanilid mit dem ersten geschwefelten Harnstoff bekannt geworden sind, hat die Gruppe der Harnstoffe auf allen Gebieten der organischen Chemie umfassende Vertretung gefunden. An den Phenylharnstoff schlossen sich die zahlreichen von den Cyansäureäthern sich ableitenden Harnstoffe der Methyl- und Aethylreihe an, denen sich die später entdeckten Säureradicale enthaltenden Harnstoffe anreihten. Von den mannichfachen aus den Senfölen hervorgegangenen geschwefelten Harnstoffen, welche Alkoholgruppen enthalten, hat die Gesellschaft in letzter Zeit zum öfteren Kenntniss genommen.

Geschwefelter Harnstoffe, in welche Säureradicale eingeführt sind, welche also neben dem Schwefel auch noch Sauerstoff enthalten, sind bis jetzt erst zwei bekannt geworden. Jedermann weiss, mit welcher Leichtigkeit die Senföle die Ammoniake fixiren, um geschwefelte Harnstoffe zu liefern. Durch Vereinigung des Phenylsenföls mit Amidobenzoesäure hat man einen Sulfoharnstoff dargestellt, welcher die Phenylgruppe und das Säureradical Oxybenzoyl enthält. Sulfoharnstoffe entstehen ferner durch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf die Ammoniake; mit Schwefelkohlenstoff behandelt geht die Amidobenzoesäure in einen Sulfoharnstoff über, in welchem zwei Wasserstoffatome durch zwei Oxybenzylgruppen ersetzt sind.

Aehnliche Körper mussten sich auf dem Wege erhalten lassen, dessen man sich zur Darstellung des normalen Sulfoharnstoffs bedient, d. h. aus den sulfocyansauren Salzen der Säuregruppen enthaltenden Monamine.

Ich habe versucht, aus der Amidobenzoësäure auf diese Weise einen Sulfoharnstoff zu gewinnen.

Die Amidobenzoesäure zeigt bekanntlich stärkeren Säuren gegenüber entschieden basische Eigenschaften. Der Gedanke lag nahe, das Sulfocyanat der Amidobenzoesäure darzustellen und dasselbe durch Atomwanderung im Molecule sich in einen geschwefelten Harnstoff umbilden zu lassen. Da Hr. Menschutkin*) aus dem Cyanat der Amidobenzoesäure bereits einen sauerstoffhaltigen Harnstoff gewonnen hat,

---

*) Menschutkin, Zeitschr. f. Chem. 1868. 275.

welcher unter dem Namen Oxybenzuraminsäure beschrieben worden ist, so konnte die Umwandlung des Sulfocyanats kaum bezweifelt werden.

Der Versuch hat gezeigt, dass die angestrebte Verbindung sich mit der allergrössten Leichtigkeit bildet.

Zu ihrer Darstellung wird schwefelsaure Amidobenzoesäure in einer Schale auf dem Wasserbade mit einer zur Lösung ungenügender Menge Wassers übergossen und die Flüssigkeit alsdann mit der äquivalenten Menge Sulfocyankalium (in Krystallen) versetzt. Alsbald erfolgt vollkommene Lösung, indem leichtlösliches Sulfocyanat der Amidobenzoesäure entsteht. In der That musste die Flüssigkeit sehr stark eingedampft werden, ehe eine krystallinische Ausscheidung begann, welche überdiess zunächst vorzugsweise aus Kaliumsulfat bestand. Die auf dem Wasserbade zur Trockne gebrachte Substanz wurde nunmehr mit Alkohol ausgezogen, welcher das Sulfocyanat (mittelst der Eisenreaction alsbald nachweisbar) auflöste. Die Lösung wurde, um Spuren von Kaliumcyanat, welche mit in Lösung gegangen sein konnten, von Neuem zur Trockne verdampft und nochmals mit Alkohol behandelt. Aber schon hatte sich die Umwandlung vollzogen. Die trockene Substanz löste sich kaum mehr in Alkohol auf. Auch in kaltem Wasser war sie schwer löslich geworden, aus siedendem Wasser dagegen konnte sie mit der allergrössten Leichtigkeit umkrystallisirt werden. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren war der Körper vollkommen rein; er stellte jetzt kleine harte Krystalle dar, von weisser Farbe mit einem Stich ins Gelbe. Die Lösung in Wasser zeigte auf Zusatz einer Eisenchloridlösung, dass keine Spur eines Sulfocyanats mehr zugegen war.

Für die Analyse wurde der Körper im Wasserbade getrocknet. Sie ergab Resultate, welche unzweifelhaft darthun, dass die Krystalle die erwartete Zusammensetzung

$$C_8H_8N_2O_2S$$

besitzen, wie sich aus folgender Zusammenstellung der theoretischen und experimentalen Werthe ergiebt:

	Theorie.		Versuch.
C_8	96	48,98	49,05
H_8	8	4,08	4,11
N_2	28	14,28	15,14*)
O_2	32	16,33	—
S	32	16,33	16,46
	196	100,00	

Wollte man den neuen Körper benennen, so müsste man ihm den Namen Monoxybenzoylsulfoharnstoff geben.

Der neue Harnstoff ist in der Kälte sowohl im Wasser als auch

*) Die Stickstoffbestimmung ist nach der volumetrischen Methode ausgeführt worden.

im Alkohol fast unlöslich; in der Siedehitze lösen ihn beide Lösungsmittel, Wasser zumal mit Leichtigkeit. Die Lösungen krystallisiren beim Erkalten. In Aether, kalt sowohl als warm, ist er nur spurenweise löslich. In der heissen wässerigen Lösung entstehen durch Barium- und Calciumchlorid, durch Silber- und Bleinitrat weisse Niederschläge. Eisenchlorid bewirkt einen schönen braunrothen Niederschlag.

Beim Erwärmen für sich spaltet sich aus dem Körper Schwefelwasserstoff ab, indem vermuthlich eine Verbindung $C_8H_6N_2O_2$, vielleicht die von Hrn. Menschutkin*) unter dem Namen Oxybenzoylharnstoff beschriebene, entsteht.

Durch Silbernitrat und Bleinitrat in Gegenwart von Alkalien wird der Sulfoharnstoff unter Bildung von Schwefelmetall entschwefelt, ebenso durch Silberoxyd und Quecksilberoxyd auch ohne Mithülfe von Alkalien. Wahrscheinlich entsteht in diesem Falle der sauerstoffhaltige Harnstoff der Oxybenzoesäure.

Der neue säureradicalhaltige Sulfoharnstoff, den ich beschrieben habe, steht mit den beiden bereits bekannten in näherer Beziehung, wie aus folgenden Formeln erhellt:

Monoxybenzoylsulfoharnstoff $\left.\begin{matrix}(CS)^{II}\\ C_7H_5O_2\\ H_3\end{matrix}\right\}N_2$

Dioxybenzoylsulfoharnstoff $\left.\begin{matrix}(CS)^{II}\\ (C_7H_5O_2)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$

Monoxybenzoylphenylsulfoharnstoff $\left.\begin{matrix}(CS)^{II}\\ C_7H_5O_2\\ C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$

Correspondenzen.

124. V von Richter aus St. Petersburg, den $\frac{26.\ \text{März}}{7.\ \text{April}}$.

Sitzung der Chemischen Gesellschaft vom 4./16. März.

Hr. Sabanejeff hat die Einwirkung von Wasser auf Antimonchlorür näher untersucht. 1 Molecül $SbCl^3$ löst sich ohne Veränderung in $1\frac{1}{2}$—2 Molecülen Wasser; beim Verdunsten der Lösung scheidet sich $SbCl^3$ unverändert aus. Grössere Mengen Wasser bewirken Zersetzung. Die verschiedene Zusammensetzung der erhaltenen Niederschläge glaubte Hr. Sabanejeff darin begründet, dass die Oxychloride

*) Menschutkin, Zeitschr. f. Chem. 1869. 52.

verschiedene Mengen $SbCl^3$ zurückhalten, was bei den früheren Untersuchungen nicht berücksichtigt worden wäre. Es wurden daher alle Niederschläge mit Aether oder Schwefelkohlenstoff (reinem) gewaschen, welche $SbCl^3$ auflösen — die Oxychloride dagegen unverändert lassen. In der That wurden auf solche Weise constante Niederschläge erhalten. Bei Mengen von 2—45 Molecülen Wasser auf 1 Molecül $SbCl^3$ bildet sich stets Stibylchlorür $SbOCl$; bis zu 10 Molecülen Wasser sind die Niederschläge (nach einigem Stehen) krystallinisch — bei höherem Gehalt dagegen amorph. Wenn mehr als 4 Theile Wasser auf 1 Theil $SbCl^3$ genommen werden, so werden die Niederschläge wieder krystallinisch und haben die Formel $Sb^4Cl^2O^5$. Bei mehr als 75 Theilen Wasser sind die Niederschläge amorph, enthalten stets weniger Chlor (bis 5,6 %) und sind als Gemenge von $Sb^4Cl^2O^5$ mit Sb^2O^3 zu betrachten.

Die vorhergehenden Daten beziehen sich auf die Einwirkung von kaltem Wasser. Kochendes Wasser giebt bei nicht zu grossem Ueberschuss (wie schon Peligot gezeigt) stets krystallinisches $Sb^4Cl^2O^5$. Beim Kochen von $SbOCl$ mit Wasser verwandelt es sich ebenfalls in $Sb^4Cl^2O^5$, doch sind die Krystalle verschieden von den auf kaltem Wege erhaltenen. Beim Erhitzen von $SbOCl$ in einer Röhre scheidet sich $SbCl^3$ aus und entsteht $Sb^4Cl^2O^5$; letzteres schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich bei höherer Temperatur in $SbCl^3$ und Sb^2O^3.

Hr. Basarow hat die Frage über die Constitution der Cyansäure, ob $CO.NH$ oder $CN.OH$, durch Reduction derselben zu lösen versucht. Bei der Einwirkung von flüssigem Natriumamalgam auf eine Lösung von cyansaurem Kali, wobei von Zeit zu Zeit mit schwacher Salzsäure neutralisirt wurde, bildet sich Formamid $COH.NH^2$; letzteres wurde zwar nicht durch die Analyse, jedoch durch alle Eigenschaften constatirt. Die Bildung von Formamid durch Reduction der Cyansäure scheint für die Formel $CO.NH$ zu sprechen, da eine solche Umwandlung von $CN.OH$ schwerer verständlich wäre. Es ist jedoch noch unentschieden, ob die Cyansäure und das cyansaure Kali dieselbe Constitution besitzen.

Hr. Beilstein theilte Untersuchungen der HH. Rudnew, Iwanow-Gajewsky und Pirogoff mit.

Hr. Rudnew hat das Dinitroanilin untersucht, in der Erwartung, daraus ein isomeres Dinitrobenzol zu erhalten. Das Dinitroacetanilid erhalten durch Nitriren von Acetanilid (10 Gr.) mit einer Mischung von Salpetersäure (50 Gr.) und Schwefelsäure (40 Gr.), krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, die sublimirt bei 120° schmelzen (Mononitroacetanilid schmilzt bei 207°). Das daraus abgeschiedene Dinitroanilin scheidet sich aus Alkohol als gelbliches Pulver aus, krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Aether in grossen Tafeln und schmilzt bei 175°. Hr. Rudnew hat gefunden, dass dieses Dinitroanilin identisch

ist mit dem, welches durch Nitriren von Citraconanilid entsteht (für welches Gottlieb den Schmelzpunkt 185° angegeben), sowie auch mit demjenigen, welches nach Clemm aus Dinitrochlorbenzol erhalten wird; nach letzterem Verfahren wird es am vortheilhaftesten erhalten. Salpetrige Säure wirkt auf Dinitroanilin nur in kochender alkoholischer Lösung ein; dieselbe wird bis zur vollständigen Zersetzung der Diazoverbindung gekocht. Das so erhaltene Dinitrobenzol schmolz bei 87° und ist identisch mit dem gewöhnlichen aus Benzol.

Die HH. Iwanoff Gajewsky und Pirogoff haben die Einwirkung von Antimonchlorid auf Benzoësäure untersucht. Wenn durch eine auf 140° erwärmte Mischung von Benzoësäure (50 Gr.) und Antimonchlorür $SbCl^3$ (10 Gr.) die nöthige Menge Chlor geleitet wird, so erhält man leicht Monochlorbenzoësäure, die bei 152° schmilzt. Bei überschüssigem $SbCl^3$ und Chlor und höherer Temperatur entsteht ein Gemenge von Di- und Trichlorbenzoësäure und daneben Hexachlorbenzol C^6Cl^6.

Hr. Tawildarow hatte früher (s. diese Berichte III, 869) durch Oxydation von rohem Xylol eine Säure $C^8H^8O^2$ erhalten, welche er Pseudotoluylsäure nannte. Eine nähere Untersuchung hat ergeben, dass dieselbe wahrscheinlich identisch ist mit der Isotoluylsäure von Ahrens, die durch Oxydation von Bromxylol entsteht, obgleich der Schmelzpunkt ersterer zu 85° gefunden wurde, und ihr Calciumsalz mit $3\,H^2O$ krystallisirte.

Hr. Kirpitschoff hat die Titrirungsmethode von Kupfer vermittelst Cyankaliumlösung einer nähern Prüfung unterworfen. Der Einfluss von Ammoniaksalzen wurde, innerhalb der Fehlergrenzen, übereinstimmend mit den Beobachtungen von Fresenius gefunden. Obgleich in erwärmter Lösung die Genauigkeit eine etwas grössere ist, so lassen sich doch auch bei gewöhnlicher Temperatur genügend genaue Resultate erzielen, namentlich wenn man noch Schwefelnatrium als Indicator hinzuzieht. Bekanntlich ist bei dieser Methode das Verschwinden der blauen Färbung und das Auftreten der röthlichen nicht genau zu erkennen. Hr. Kirpitschoff räth nun, nach dem Nitriren mit Cyankalium zu den verschiedenen Proben eine geringe Menge von Schwefelnatriumlösung hinzuzufügen und nur diejenigen Proben zu berücksichtigen, in denen Schwefelnatrium eine gleich intensiv braune Färbung hervorbringt; — diejenigen Proben dagegen, bei welchen entweder gar keine, oder eine zu dunkle Färbung erhalten wurde, sind zu verwerfen. Bei Gegenwart von Zink nimmt die Genauigkeit der Kupferbestimmung mit Zunahme des Zinkes ab; bei 30% Zink kann der Fehler 1%, bei 90% Zink 3% Kupfer betragen. Im Durchschnitt entspricht 1 Gr. Zink 0,24 Gr. Kupfer. Die Gegenwart von Thonerdehydrat ist ohne Einfluss.

Ferner hat Hr. Kirpitschoff bestimmt, dass beim Titriren von

Kupfer in ammoniakalischer Lösung vermittelst Schwefelnatrium bei gegen 60° C. der Fehler nicht grösser als 0,6% ist. Beim Titriren von Messing mit Schwefelnatrium wird mehr Na^2S verbraucht als der Menge reinen Kupfers entspricht; dieses mehr hängt jedoch nicht von der Zinkmenge ab, sondern beträgt constant 2% der Kupfermenge. Das Zink wird nicht continuirlich gefällt, sondern erst beim Ende der Fällung des Kupfers; — so lange die Flüssigkeit noch bläulich ist, enthält der Niederschlag kein Zink. Es beruht hierauf das Verfahren von Küntzel, Schwefelzink als Indicator der beendigten Kupferfällung zu benutzen.

125. Ad. Lieben, aus Turin am 25. April.

Das wichtigste chemische Ereigniss, das ich Ihnen heute aus Italien melden kann, ist die Veröffentlichung einer neuen chemischen Zeitschrift, die unter Redaction Cannizzaro's in Palermo erscheint. Hr. Prof. Hofmann hat Ihnen bereits mitgetheilt, dass schon im October vorigen Jahres unter italienischen Chemikern der Plan aufgetaucht war, eine chemische Gesellschaft zu gründen, die ein Journal herausgeben sollte. Bei dem Mangel eines Centrums, in dem eine grössere Anzahl Fachgenossen vereinigt wäre, mussten wir wohl auf Ausführung der ersten Hälfte dieses Programmes verzichten, dagegen waren wir alle in dem Gedanken einig, dass es dringend wünschenswerth sei, der gegenwärtigen Zersplitterung in der italienischen chemischen Literatur, über die ich schon in meinem ersten an Sie gerichteten Briefe geklagt habe, und die eine Uebersicht über die vorhandenen Leistungen fast unmöglich macht, ein Ende zu machen. Das neue Journal, von dessen Gründung ich Ihnen nicht eher schreiben wollte, als bis die Schwierigkeiten, die sich jedem neuen Unternehmen am Beginn entgegenstellen, überwunden waren und von dem jetzt die erste Doppellieferung vorliegt, führt den Titel „Gazzetta chimica italiana" und wird in jährlich 10 Lieferungen erscheinen. Es stellt sich zur Aufgabe, einerseits die italienischen Originalarbeiten im Gebiete der Chemie möglichst vollständig zu vereinigen, andererseits ein treues Bild der Fortschritte unserer Wissenschaft zu entwerfen. Zu diesem Zwecke sollen kurze Inhaltsanzeigen, in einzelnen Fällen auch ausführlichere Auszüge oder Uebersetzungen der in ausländischen Zeitschriften erscheinenden Arbeiten gebracht und ausserdem Berichte über die Fortschritte der technischen, der physiologischen und Agrikultur-Chemie, sowie der Krystallographie geliefert werden.

Das vorliegende Heft enthält interessante derartige Berichte über technische Chemie von Hrn. E. Kopp, dessen in Folge seiner Berufung nach Zürich erfolgten Abgang vom Turiner Museo Industriale

wir hier schmerzlich beklagen, über Agrikultur-Chemie von Hrn. Cossa und über Krystallographie von Hrn. Struever.

Von den Originalarbeiten, die noch nicht durch Anzeigen in deutschen Zeitschriften bekannt geworden sind, muss ich zunächst einer längeren, aber noch nicht abgeschlossenen Abhandlung Cannizzaro's (über die atomistische Theorie und über die in verschiedenen Zeiten gebrauchten chemischen Formeln) erwähnen, die hauptsächlich historischen Inhalts ist, und über die ich mir vorbehalte Ihnen zu berichten, wenn sie erst als Ganzes vorliegen wird.

Aus einer Notiz von Cannizzaro über die Einwirkung des Chlorcyans auf Benzylalkohol (Gazz. chim. ital. p. 33) will ich nur zur Vervollständigung der in diesen Berichten III, S. 517 vom Verfasser selbst gemachten Mittheilung hervorheben, dass gasförmiges Chlorcyan im Wesentlichen dieselben Producte liefert wie festes, nämlich C_7H_7Cl und $CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\OC_7H_7\end{matrix}\right.$

Hr. Cannizzaro beschreibt ferner (l. c. p. 41) den Monobenzylharnstoff, der sich neben Dibenzylharnstoff bei der von ihm schon früher untersuchten Einwirkung von Chlorbenzyl auf cyansaures Kali bildet. Lange, weisse Krystallnadeln, in Wasser, Alkohol, Aether ziemlich löslich, schmelzbar bei 147—147,°5. Auf 200° erhitzt, giebt der Monobenzylharnstoff Ammoniak ab, und es sublimiren Krystalle von Dibenzylharnstoff. Es ist übrigens leicht, durch Erhitzen von Chlorbenzyl mit Harnstoff und Alkohol sich Mono- und Dibenzylharnstoff zu verschaffen, die mittelst Wasser, in dem nur der erstere Körper löslich ist, von einander getrennt werden können.

Die HH. Campisi und Amato (l. c. p. 39) haben versucht, die Methode, deren sich Bunte zur Darstellung des carbaminsauren Aethyls bedient hat, zur Bereitung der entsprechenden Benzylverbindung zu benutzen. Sie fanden, dass salpetersaurer Harnstoff mit Benzylalkohol auf 100° erhitzt Dibenzylharnstoff und Benzaldehyd, beim Erhitzen auf 130—140° aber carbaminsaures Benzyl nebst wenig einer krystallinischen bei 151—152,°5 schmelzenden, nicht näher untersuchten Substanz liefert. Als Bereitungsweise im ersten Falle für Dibenzylharnstoff, im zweiten für carbaminsaures Benzyl ist jedoch das obige Verfahren nicht zu empfehlen.

Hr. A. Cossa theilt (l. c. p. 43) die Analyse eines weissen, amorphen Minerals mit, dass sich in den Galmeilagern von Auronzo findet und dass der Verfasser als basisch kohlensaures Zink (Hydrozinkit Smithson, — Zinkblüthe Rammelsberg, — Zinkonite Beudant) entsprechend der Formel $3CO_2 + 8ZnO + 6H_2O$ erkannt hat. Er hat auch die Löslichkeit sowohl dieses Minerals als ähnlicher Mineralien anderen Ursprungs in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser bestimmt, und ferner gefunden, dass die Lösung des Hydro-

zinkits von Auronzo in kohlensäurehaltigem Wasser beim Verdunsten ein krystallinisches Pulver hinterlässt, dessen Zusammensetzung der Formel $3CO_2 + 8ZnO + 8H_2O$ entspricht, übereinstimmend mit der des von Smithson analysirten Hydrozinkits von Bleiberg. Hr. Cossa theilt ausserdem Analysen von durch Fällung bereitetem basisch kohlensaurem Zink und von Galmei aus Iglesias mit.

Ich unterlasse den Bericht über Hrn. Schiff's Synthese des Coniins (l. c. p. 46), da ihnen diese Arbeit durch des Verfassers eigene Anzeige und dessen Abhandlung in den Annalen bereits bekannt ist.

Hr. D. Amato (l. c. p. 56) hat ein Product näher untersucht, welches Hr. Hugo Schiff bei Gelegenheit der Einwirkung von Phosphoroxychlorür auf Helicin früher erhalten hatte. Er fand, dass dieser Körper, der noch Chlorwasserstoff und Phosphorsäure enthielt, wesentlich aus Glucosophosphorsäure bestand. Hr. Amato hat zwar die freie Säure selbst bisher nicht ganz rein erhalten und näher prüfen können, doch ist es ihm gelungen, ein sehr hygroskopisches, in Wasser und Alkohol leicht lösliches, in Aether unlösliches Natriumsalz, dem die Formel

$$\begin{array}{l} CHO \\ (CH.OH)_4 \\ CH_2\,O.PO.(ONa)_2 \end{array}$$

zukommt, ferner zweierlei krystallinische Bleisalze

$$\begin{array}{l} CHO \\ (CH.OH)_2 \\ CH.O \\ \qquad\quad > Pb \\ CH.O \\ CH_2.O.PO.O_2Pb \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} PO\left\{\begin{array}{l} C_6H_{11}O_5 \\ O \\ O \end{array}\right. > Pb \\ PO\left\{\begin{array}{l} O \\ C_6H_{11}O_6 \end{array}\right. \end{array}$$

dieser Säure zu gewinnen.

Hr. Blaserna (l. c. p. 64) spricht von den Versuchen, das Avogadro'sche Gesetz mathematisch zu beweisen, und giebt eine Uebersicht über den Stand der Discussion, die sich in jüngster Zeit in dieser Beziehung besonders zwischen Naumann und Thomsen erhoben hat. Er kommt zu dem Resultat, dass das Avogadro'sche Gesetz ausnehmend wahrscheinlich ist, dass es auf der einfachsten Voraussetzung beruht, die sich machen lässt, während davon abweichende Voraussetzungen zu complicirteren, theilweise unannehmbaren Consequenzen führen, — dass es jedoch bisher nicht als streng bewiesen gelten darf. Wie Sie sehen, stimmt dieser Schluss mit demjenigen, zu dem auch Lothar Meyer gelangt ist, überein. Um so weniger kann sich der Verfasser mit den in diesen Berichten S. 78 mitgetheilten Erörterungen Mohr's befreunden und namentlich des Letzteren Opposition gegen den Ausdruck $\frac{mc^2}{2}$ für die lebendige Kraft giebt zu kritischen Bemerkungen Anlass.

Hr. F. Sestini (Nuovo Cimento [2] IV. p. 21) hat Propionamid und Propionanilid dargestellt und ihre Eigenschaften beschrieben. Der erstere Körper lässt sich nach dem Verfasser nicht wohl durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorpropionyl darstellen, sehr leicht aber durch die von wässerigem Ammoniak auf Aethylpropionat. Das Propionamid bildet zerfliessliche, in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliche Krystalle, schmilzt bei 75—76° und lässt sich theilweise sublimiren. In ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt, liefert es eine Verbindung $(C_3H_5O.NH_2)_2.HCl$, die in prismatischen Nadeln krystallisirt, sich leicht in Wasser und Alkohol, aber sehr wenig in Aether löst. Quecksilberoxyd löst sich in einer wässerigen Lösung von Propionamid und beim Verdunsten schiessen Krystalle von $(C_3H_5O)_2.HgH_2N_2$ an, die sich wenig in kaltem, aber leicht in siedendem Wasser lösen.

Das Propionanilid wurde durch Eintropfen von Chlorpropionyl in Anilin dargestellt. Es bildet perlmutterglänzende Blättchen, die bei 92° schmelzen und theilweise sublimirt werden können. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, auch in heissem Wasser vielmehr als in kaltem; durch starke Säuren wie durch Alkalien wird es zerlegt.

Das neutrale propionsaure Ammoniak verliert leicht die Hälfte seines Ammoniaks und verwandelt sich in saures Salz. Es geschieht dies schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn eine concentrirte Lösung über Schwefelsäure steht. Schneller erfolgt die Umwandlung durch Erhitzen, wo bei 130—150° das saure Salz destillirt. Dasselbe krystallisirt in sechsseitigen Blättchen, schmilzt bei 45° und ist in Wasser wie in Alkohol löslich.

Hr. R. Bellini (Nuovo Cimento [2] IV. p. 28) hat neue Versuche über die freie Säure des Magensafts ausgeführt und beweist, dass sie Salzsäure ist. Der Verfasser glaubt, dass dies Resultat im Widerspruch mit der herrschenden Meinung stehe; es dürfte dies jedoch, wenigstens für Deutschland, kaum zutreffen, da man, wenn ich nicht irre, schon mit Rücksicht auf ältere Versuche, besonders auf die von C. Schmidt, die Gegenwart von freier Salzsäure im Magensaft ziemlich allgemein annimmt. Der Verf. stützt seinen Beweis hauptsächlich darauf, dass Cyanquecksilber, welches wohl von Haloidsäuren, hingegen von Sauerstoffsäuren, unter anderen von Milchsäure, nicht zerlegt wird, Vergiftung bewirkt und dass Blausäure erhalten wird, wenn man den Mageninhalt des vergifteten Thieres der Destillation unterwirft. Schwefelwasserstoff, der gleichfalls die Zerlegung des Cyanquecksilbers bewirken könnte, war in diesen Versuchen nicht zugegen. Hr. Bellini widerlegt dann die Argumente, welche gegen die Anwesenheit freier Salzsäure im Magensaft vorgebracht worden sind, und sucht zu beweisen, dass dieselbe ein Product der Drüsensecretion

sei, ausserdem aber auch der Einwirkung der Milchsäure im Magen auf die Chlorüre der Alkalien ihre Entstehung verdanke.

Hr. E. Pollacci (Nuovo Cimento [2] IV. p. 41) hat nachgewiesen, dass Blut, Milch und Hühnereier constant Mangan enthalten. In der Asche von 300 Grm. Blut und von noch geringeren Quantitäten Milch, sowie in der Asche eines einzigen Hühnereies kann Mangan mit Sicherheit nachgewiesen werden. Der Verfasser schliesst daraus, dass Mangan nicht einen zufälligen, sondern einen wesentlichen Bestandtheil des Organismus ausmache.

Hr. Becchi (Nuovo Cimento [2] IV. p. 87) hat Analysen von Beryll von Elba und von Turmalin von der Insel del Giglio mitgetheilt, aus welchen hervorzugehen scheint, dass es Berylle giebt (vorausgesetzt, dass man diesen Namen für sie beibehalten will), die wenig, und selbst solche, die kein Beryllium enthalten.

Hr. G. Campani (Rivista scientifica 1871) macht gelegentlich von Untersuchungen über diabetischen Harn darauf aufmerksam, dass basisch essigsaures Blei, das mit sehr wenig Kupfersalz (essigsaures Kupfer) versetzt ist, ein empfindliches Reagens für Glucose abgiebt, sowie auch umgekehrt basisch essigsaures Blei und Glucose sich zum qualitativen Nachweis von Spuren von Kupfer verwenden lassen. Um auf Glucose zu prüfen, wird die Reaction zweckmässig in der Weise ausgeführt, dass man 5—6 c. c. einer concentrirten Lösung von kupferhaltigem, basisch essigsaurem Blei nahe zum Sieden erhitzt und dann etwas von dem zu prüfenden Harn vorsichtig auf die heisse Lösung fliessen lässt. Wenn der Harn $\frac{1}{2}$ Proc. Glucose enthält, so beobachtet man eine rothe Färbung an der Berührungsstelle, enthält er nur $\frac{1}{10}$ Proc. Glucose, so tritt eine gelbe Färbung ein.

Hr. Filopanti hat in einer Flugschrift einen Vorschlag gemacht, die gegenwärtige, allerdings sehr unbefriedigende, chemische Nomenclatur durch eine neue zu ersetzen. Aehnlich manchem älteren Vorschlag dieser Art läuft auch dieser darauf hinaus, die chemischen Formeln und wo möglich noch einige Eigenschaften der Körper in Worte zu übertragen. Filopanti bezeichnet Wasserstoff mit a, Sauerstoff mit e, Stickstoff mit i, Kohlenstoff mit o, welche Buchstaben als erster, zweiter, dritter, vierter Vocal des Alphabets zugleich an die Valenz der genannten Grundstoffe erinnern sollen. Die übrigen Elemente erhalten Namen, die aus vier Buchstaben bestehen, deren erster immer u, der letzte ein die Valenz bezeichnender Vocal ist. während die beiden dazwischen stehenden Buchstaben dem gewöhnlichen Namen entlehnte Consonanten sind, z. B. ucra Chlor, ucle Calcium, upre Kupfer, uslo Silicium u. s. w.

Um die Zahl der in Verbindungen enthaltenen Atome bezeichnen zu können, dienen die Consonanten, denen folgende Werthe beigelegt werden:

b,	c,	d,	f,	g,	l,	m,	n,	p,	r.
1,	2,	3,	4,	5,	6,	7,	8,	9,	0.

Die grösseren Zahlen werden durch Vereinigung der Consonanten ausgedrückt. Demnach bedeutet „de“ 3 At. Sauerstoff, „man“ 78 At. Wasserstoff u. s. w. Ohne in nähere Details über die weitere Ausführung dieses Systems einzugehen, wobei der Verf. sich bemüht durch allerlei kleine Kunstgriffe, namentlich durch Vertheilung von Accenten, auch noch die Aggregatform, die sauren oder basischen Eigenschaften der Verbindung etc. auszudrücken, dürfte das Mitgetheilte genügen, um Ihnen eine Vorstellung von Hrn. Filopanti's Nomenclatur zu geben und die danach gebildeten Namen verständlich zu machen, deren ich hier einige als Beispiele folgen lasse: Beca bezeichnet Wasser H_2O, Bodebucle kohlensauren Kalk $CaCO_3$, Bobecifa Harnstoff CON_2H_4, Lola Benzol C_6H_6, Belacdor Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$ u. s. w.

Hr. H. Pacinotti (Nuovo Cimento [2] IV, 212) schlägt vor, fossile Austern, die sich in reichlichen Ablagerungen in Toscana finden und nach seinen Analysen hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk bestehen, ausserdem aber noch etwas schwefelsauren und 0,9—1,14 pCt. phosphorsauren Kalk enthalten, als mineralischen Dünger zu benutzen.

Zum Schlusse dieses Berichtes will ich noch erwähnen, dass in Verfolgung meiner gemeinsam mit Hrn. Rossi ausgeführten Untersuchungen über Synthese von normalen Alkoholen es uns gelungen ist, ganz in derselben Weise wie die höheren Alkohole, auch den Methylalkohol zu gewinnen. Schon gelegentlich unserer früheren Arbeit über den normalen Butylalkohol, hatten wir beobachtet, dass bei der Hydrogenation der flüchtigsten Partieen des Rohaldehyds, der durch trockene Destillation von buttersaurem mit ameisensaurem Kalk bereitet worden war, etwas Methylalkohol als Nebenproduct erhalten wird. Wir konnten uns dies Resultat nur durch die Voraussetzung erklären, dass der ameisensaure Kalk Formaldehyd (Methylaldehyd) geliefert und dieser durch nascirenden Wasserstoff sich in Methylalkohol verwandelt hat.

Besondere Versuche haben uns später gezeigt, dass das (übrigens an Menge nur geringe) Product, welches durch Destillation von ameisensaurem Kalk erhalten wird, und von dem schon E. Mulder wahrscheinlich gemacht hat, dass es Formaldehyd sei, wie ja die Theorie voraussehen liess, durch nascirenden Wasserstoff wirklich in Methylalkohol übergeführt wird. Wir haben ausser dem Alkohol zur besseren Charakterisirung noch Jodmethyl und Methyloxalat dargestellt.

Die Reihe unserer Synthesen von normalen Alkoholen wird dadurch vervollständigt, indem wir von der aus Kohlensäure oder Kohlenoxyd darstellbaren Ameisensäure ausgehend nunmehr mit succes-

siver Anwendung stets derselben Methoden sämmtliche höheren normalen Alkohole und Säuren systematisch aufbauen können.

Ich halte mich für verpflichtet hier zugleich in Erinnerung zu bringen, dass Hr. Linnemann bezüglich der Darstellung des Methylalkohols aus Ameisensäure kürzlich dasselbe Resultat erhalten und im Januarheft der Annalen der Chemie und Pharmacie angezeigt hat. Wir haben unser Resultat in der Sitzung vom 19. Januar der Wiener Akademie der Wissenschaften mitgetheilt.

---

126. R. Gerstl aus London am 29. April.

„Ueber einige Verbindungen von Metallsalzen mit Rohrzucker" von C. H. Gill war die einzige Mittheilung, welche in der jüngsten Sitzung der chemischen Gesellschaft vorgebracht wurde. Péligot beschrieb eine Verbindung von Rohrzucker mit Kochsalz*) der er die Formel $C_{24}H_{42}O_{21}NaCl$ — ($C = 6$, $H = 0.5$, $O = 8$) — zuschrieb. Blondran de Carrollas untersuchte eine ähnliche Verbindung und gab ihr die Formel $C_{24}H_{20}O_{20}.NaCl.3HO$, in welcher Krystallisationswasser einbegriffen ist, wovon Péligot nichts erwähnt. Mitscherlich, später Hochstetter und noch mehrere andere Chemiker leugneten die Existenz irgend welcher Salzverbindungen von Rohrzucker. Hr. Gill fand es bezüglich technischer Zwecke von Wichtigkeit zu erfahren, ob solche Verbindungen, existirten und seine Untersuchungen ergaben einige interessante Resultate. Eine Zuckerlösung mit Ueberschuss von Salz gekocht, filtrirt und bei Seite gesetzt, gab nach Verlauf mehrerer Monate einige kleine, individuell distincte Krystalle. Analyse führte zur Formel $2(C_{12}H_{22}O_{11}).3NaCl.4H_2O$. Dieser Erfolg gab Veranlassung zum Anstellen von Versuchen mit andern Salzen. Zuckerlösungen wurden mit Lösungen der Chlorüre von Kalium, Natrium, Lithium und Ammonium, mit solchen der Bromüre von Kalium und Natrium, und endlich mit Lösungen der Jodüre von Kalium, Natrium, Lithium und Ammonium vermengt. In jedem Falle waren vier Lösungen bereitet worden, enthaltend je ein, zwei, drei und vier Molecüle des Salzes auf ein doppeltes Zuckermolecül, $2(C_{12}H_{22}O_{11})$.

Keines der Kaliumsalze gab eine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung, obwohl einige derselben wohlausgebildete Krystalle lieferten, die aus Zucker und Salz bestanden, aber stets in variirenden Verhältnissen.

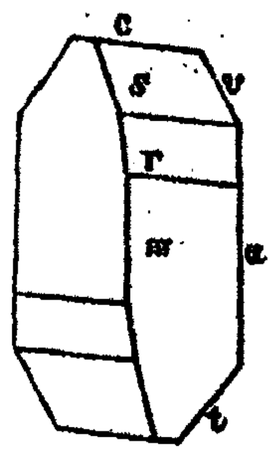
Von den Natriumchlorürverbindungen war jene, die aus der Mischung mit der geringsten Menge Salzes stammte, allem Anscheine

*) Ann. Chem. Pharm. XXX, 71.

nach identisch mit der von Péligot beschriebenen Combination. Dieselbe Verbindung krystallisirt aus der Mischung, welche 2 Theile Salz auf die zwei Molecüle Zucker enthielt. Die Krystalle, in Pyramiden endigende Prismen, sind nicht leicht zerfliesslich, geben alles Krystallwasser bei mehrstündigem Trocknen in einer Temperatur von 60° bis 70° ab, und krystallisiren aus Weingeist von 85 Proc. Gehalt wasserfrei heraus. Wird die weingeistige Lösung von 75 Proc. Alkohol mit Aether versetzt, so scheidet sich am Boden des Gefässes eine ölige Schicht ab, in welcher sich Krystalle bilden, die noch nach acht und zehn Monaten zu wachsen fortfahren. Diese Krystalle enthalten Wasser und sind genau dieselben als die aus Wasser umkrystallisirten der ursprünglichen Verbindung. Sie besitzen die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.NaCl.2H_2O$. Auch die beiden andern Chlornatrium enthaltenden Lösungen gaben Salze von dieser Zusammensetzung. Es ist Hrn. Gill bisher nicht gelungen, die Eingangs erwähnten zufällig gebildeten Krystalle — $2(C_{12}H_{22}O_{11}).3NaCl.4H_2O$ — wiederzugewinnen.

Die Bromnatrium enthaltenden Zuckerlösungen gaben nur schwer einige Krystalle; ihre durch die Analyse erhaltene Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, $NaBr.1\frac{1}{2}H_2O$ lässt vermuthen, dass die Verbindung nicht frei von Verunreinigungen gewesen.

Jodnatrium lieferte ausserordentlich schöne Krystalle mit Rohrzucker, und zwar ward immer dieselbe Verbindung erhalten, gleichviel welche das Verhältniss des Salzes zum Zucker sein mochte. Dies Jodnatriumzucker-Salz kann unzähligemal aus Wasser oder wässerigem Weingeist umkrystallisirt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Seine Zusammensetzung ist durch die Formel $2(C_{12}H_{22}O_{11}).3NaJ.3H_2O$ ausgedrückt. Eine Lösung dieses Salzes — 20 Grm. in 100 CC. Wasser — dreht einen Strahl polarisirten Lichtes $\frac{69}{100}$; der in dieser Lösung befindliche Zucker (als rein angenommen) würde, auf das nämliche Volum reducirt, eine Drehung von $\frac{70.4}{100}$ hervorbringen; es folgt hieraus, dass das Drehungsvermögen des Zuckers durch dessen Verbindung mit Jodnatrium nicht beeinträchtigt wird. Die Krystallform gehört in das schiefe System (Englisches Krystallsystem). Die Winkel, gemessen bei der Neigung der Normalen gegen die Flächen, sind:



ca	85°	20′
cv	54	26
ct	118	53
am	63	46
cm	87	56
cr	77	29
cs	72	30
vs	58	52

Spaltung nach *c* ist vollkommen, nach *a* minder deutlich. Die Grundformen, denen die Flächen *r*, *s*, *v*, *t* angehören, werden nur sehr selten angetroffen. Der Zwillingsdrehungswinkel $a.c\circ = 9^0 20'$.*) Die optische Axe ist in einer Ebene normal zur Ebene der Symmetrie.

Diese krystallographischen Bestimmungen sind von Prof. Miller in Cambridge ausgeführt worden.

Keines der Lithiumsalze gab chemische Verbindungen.

Auch die Ammoniumsalze führten nicht zu besseren Resultaten, obgleich hier wohlausgebildete Krystalle auftreten, welche Zucker sowohl als Chlorammonium z. B. einschliessen. Dass dies nicht eine bloss mechanische Mengung ist, geht aus dem Umstande hervor, dass die Krystalle sehr zerfliesslich sind, während doch keiner der componenten Theile für sich dies ist. Allein der Gehalt von Ammonsalzen war so variabel in jedem Specimen, dass man unmöglich an eine chemische Verbindung denken kann.

Aus der Constitution der Jodnatriumverbindung zieht Hr. Gill den Schluss, dass das wahre Moleculargewicht des Zuckers durch die Formel $C_{24}H_{44}O_{22}$ ausgedrückt zu sein scheint.

Versuche, Verbindungen von Rohrzucker mit essig-, salpeter-, jod- und phosphorsaurem Natron zu erhalten, blieben ohne Erfolg.

Prof. Roscoe hielt kürzlich im „Iron und Steel Institute“ einen Vortrag über die Anwendung der Spectral-Analyse bei der Bereitung von Stahl nach Bessemer's Process. Aus dem sehr interessanten, längern Discourse mögen hier nur die wichtigeren Stellen wiedergegeben werden. Es ist bekannt, dass man mit dem Einblasen genau in dem Momente aufhören muss, wenn die Kohle weggebrannt ist. Dies wird durch das Verschwinden der Flamme ermittelt. Nun muss es wohl leichter sein das Ende der Operation zu bestimmen, wenn man, anstatt der ganzen Flamme, ihre componenten Theile betrachtet, oder in andern Worten, wenn man die Flamme nicht mit dem freien Auge, sondern durch das Prisma ansieht. Die Bessemer Flamme vom Beginne bis zum Ende bietet den zwei Beobachtungsweisen die folgenden Erscheinungen dar.

*) In *c*⊃ ist das zweite Zeichen ein umgekehrtes *c*. Prof. Miller bezeichnet so den Winkel zwischen den Flächen zweier Krystalle, die stets Zwillinge bilden.

Zeit in Minuten	Gesehen mit freiem Auge	Gesehen mit dem Spectroskop
(Erstes Stadium)		
0—4	Keine Flamme sichtbar.	Schwaches, continuirliches Spectrum, von Funken glühenden Metalls herrührend.
4—6	Kleine gespitzte Flamme.	Helles Spektrum mit Natriumlinie-Blitzen.
6—8	Unstäte Flamme mit Explosionen.	Spektrum hell, Natriumlinie bleibend, dazu rothe Lithium- und beide Kaliumlinien.
(Zweites Stadium)		
8—10	Helle, dichte Flamme.	Die vorerwähnten Linien und helle Kohlenstofflinien in Roth, Grün und Blau.
10—14	Flamme noch immer hell aber minder dicht.	Die hellen Kohlenstofflinien im Grün deutlicher als zuvor.
(Drittes Stadium)		
14—16	Flamme weniger hell und kleiner.	Die Kohlenstofflinien im Grün werden undeutlicher.
16—18	Flamme verschwindet — Gebläse wird eingestellt.	Die hellen Kohlenstofflinien im Grün verschwinden plötzlich, das Spektrum ist continuirlich.

Ausser diesen Linien sind in der Bessemerflamme noch jene von Eisen, Mangan, Wasserstoff und Stickstoff wahrgenommen worden. Sind nun, frägt Hr. Roscoe, die oben verzeichneten Linien wirklich jene des Kohlenstoffs? Wenn so, warum finden sich im Spectrum der Bessemerflamme Linien, die wir auf keine künstliche Weise von Kohle erhalten können? Prof. Roscoe vermuthet den Kohlenstoff daselbst in einer eigenthümlichen Modification. Das Spektrum der Bessemerflamme wird übrigens auch in jener schönen Flamme wahrgenommen, die aufschiesst, wenn das Spiegeleisen in die Eisenmasse einfliesst, und es ist ferner im Hochofengichte sichtbar zur Zeit, wenn die erhitzte Luft auf den Boden des Ofens einbläst.

Der Redner ging sodann auf die praktische Anwendung des Spectroscops in der Stahlindustrie über. Er hob hervor, dass das Instrument auf dem Continent weit mehr in Gebrauch ist als in England, und bezeichnete als wahrscheinlichen Grund hierfür den Umstand, dass die hier zu Lande in Verwendung kommenden Erze viel gleichförmiger wären als die hochmanganhaltigen Erze auf dem Continente; diese Gleichförmigkeit der Erze ermöglicht das Gewinnen gleichförmigen Stahles ohne Zuhülfenahme delicater Instrumente, — des Arbeiters Auge

ist vollkommen zureichend. Allein das Spectroscop gestattet nicht bloss den Zeitpunkt der Entkohlung genau anzugeben, sondern auch im Beginne oder Verlaufe der Operation vorherzusagen, wie lange das Gebläse dauern wird. Diese sehr wichtige Beobachtung wurde von Hrn. Snelus gemacht; bei seinen bezüglichen Experimenten in einigen grossen Eisenwerken hat er stets mit absoluter Genauigkeit das Ende des Prozesses vorausgesagt, — in einem einzigen Falle fehlte er mit einer halben Minute. Man erkennt leicht, dass dies zu bedeutenden Folgen in der Praxis wird führen können, — es wird den Arbeiter in den Stand setzen, das Gebläse zu irgend einem beliebig gewünschten Zeitpunkt einzustellen.

Ein Vortrag gar merkwürdiger Natur ward gestern in der Royal Institution von Prof. Odling gehalten. Es war „Ueber die wiederaufgelebte Phlogiston-Theorie". Folgendes sind die Stützpunkte der Auseinandersetzung, welche in der wohl bekannten Klarheit und Bündigkeit des distinguirten Redners vorgebracht wurden: Wenn Kohle zu Kohlensäure verbrennt, so besitzt die Letztere nicht mehr die Fähigkeit, Wärme zu geben, — es hat also die Kohle, wenn sie zu Kohlensäure wird, etwas verloren. Dieses „etwas" nannte die Becher-Stahl'sche Schule Phlogiston. Die moderne Chemie sagt mit Lavoisier, dass Kohle und Sauerstoff Kohlensäure erzeugen; die Phlogiston-Männer sagten, Kohlensäure und Phlogiston geben Kohle. Dr. Watson, Professor der Chemie an der Universität von Cambridge in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts, ein Jünger der Phlogiston-Schule, beschreibt, wie er Schwefelsäure — Schwefel, der sein Phlogiston verloren hatte — mit Kohle — Körper, der sein Phlogiston noch besitzt — erhitzt hatte, und dass er so wieder Schwefel erhalten hätte; natürlich erklärt er dies durch den Zutritt des Phlogistons der Kohle zum phlogistonlosen Schwefel. Uebersetzt man dies in die Sprache unserer Tage, so heisst dies, dass brennbare Kohle der, aus brennbarem Schwefel entstandenen, nicht brennbaren Substanz, die Eigenschaft der Brennbarkeit zurückgeben kann. Man wird einwenden, dass wir von Eigenschaften sprechen, während die deutschen Doctoren Becher und Stahl unter ihrem Phlogiston etwas Materielles dachten, allein dies ist nicht so ausgemacht, als man allgemein annimmt. Der schon erwähnte Dr. Watson fragt ironisch, ob er etwa, um die Verächter der Theorie zu überführen, eine Hand voll Phlogiston vorzeigen solle? Und er fährt ebenso ironisch fort, indem er sagt, man könnte eben so gut ihn auffordern, eine Hand voll Magnetismus aus dem Magneteisen zu extrahiren. Doch hätte auch Becher an ein materielles Phlogiston gedacht, so darf uns das nicht gegen seine hohen Verdienste blind machen; Black hatte sich Wärme als Stoff vorgestellt, — beeinträchtigt dies sein Verdienst, die latente Wärme beobachtet und erklärt zu haben? Aus den Schriften der Urheber, als

auch der frühesten Schüler der Phlogiston-Lehre geht hervor, dass dieselben einen klaren Begriff von der chemischen Permanenz der Elemente besassen. Allein der Genius Becher's sah viel weiter. Sein Phlogiston ist unsere „potentielle Energie". Verbrannte Körper haben ihre potentielle Kraft, Wärme zu geben, verloren. Wir glauben an die Lehre der Erhaltung der Kraft, und nennen sie mit Stolz einen Geistessprössling unserer Zeiten. Gewaltiger Irrthum. Alles, was uns zugehört, ist, andere Namen eingeführt zu haben. Das unsterbliche Verdienst, die höchste Generalisation, welche die moderne Wissenschaft kennt, begriffen und ausgesprochen zu haben, gebührt dem Urheber der Lehre vom Phlogiston.

---

127. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2401. W. R. Lake, London. (Für Fr. M. Bachet, Paris.) „Natron- und Kali-Gewinnung." Datirt 2. September 1870.

Zweck der Erfindung ist, die Alkalien aus ihren wässerigen Lösungen zu erhalten, ohne die umständliche und kostspielige Verdampfung der grossen Massen von Flüssigkeit vorzunehmen. Dies wird bewerkstelligt durch Ueberführung der Alkalien in doppelkohlensaure Salze — lange fortgesetztes Einleiten von Kohlensäure bringt dies zu Stande — und Verdrängen dieser Salze aus der Lösung durch löslichere Natronsalze, speciell durch Kochsalz. Man trennt sodann die niedergeschlagenen doppeltkohlensauren Salze von der Flüssigkeit, wäscht dieselben und reducirt sie durch Erhitzen zu kohlensauren Alkalien.

2425. C. Morfit, Baltimore, Ver. Staaten. „Bereitung von Dünger." Datirt 7. September 1870.

Um die zur Lösung von rohem phosphorsaurem Kalk verwendete Salzsäure wiederzugewinnen, wendet der Patentinhaber schwefelsaures Ammoniak, schwefelsaures Kali, die rohen Ammoniakwässer von Gas- oder Knochenkohlenwerken, und käufliche Potasche an, und erzeugt bei dieser Gelegenheit einen sehr concentrirten Dünger. Die Patentbeschreibung ist ungemein detaillirt bezüglich der Proportionen der zu mengenden Substanzen und bezüglich der Manipulationen.

3175. G. Haseltine, London. (Für E. Balbach jun., Newark, Ver. Staaten.) „Trennung edler Metalle von Blei und Zink." Datirt 3. December 1870.

Blei, das mit Silber oder auch anderen edlen Metallen gemengt ist, wird mit Zink zusammengeschmolzen. Diese Legirung wird dann

in Oefen mit bis zu einem gewissen Grade geneigten Böden gebracht und nur so weit erhitzt, dass bloss das Blei in Fluss kommen kann, welches sodann abfliesst und das Silber mit dem Zink zurücklässt. Diese letztere Legirung wird nun in Graphitretorten bis zur Abtreibung des Zinks erhitzt. Man erhält so das Silber (oder die andern edlen Metalle) mit verhältnissmässig nur geringen fremden Beimengungen.

2478. J. B. Spence, Manchester. „Alaun-Bereitung." Datirt 14. September 1870.

Das Patent bezieht sich auf die Darstellung von Natronalaun und giebt an als neu die Concentration der Lösung zu solcher Dichte, dass dieselbe beim Erkalten in einem zähen, amorphen Zustande erscheint, aus dem sie sodann in den krystallinischen übergeht. In dieser Weise wird eine grössere Ausbeute an Krystallen gewonnen, als wenn man das Auskrystallisiren aus einer Lösung von geringerer Dichte von Statten gehen lässt.

2516. G. Bischof jun., Bonn, Preussen. „Reinigung von Trinkwasser." Datirt 19. September 1870.

Die Reinigung besteht in der Filtration von Wasser durch sogenanntes „schwammiges Eisen", das ohne vorheriges Schmelzen reducirt worden ist. Vorzugsweise eignen sich zur Bereitung solchen Eisens die nach der Ausziehung (auf nassem Wege) des Kupfers aus den spanischen Pyriten verbleibenden Erzrückstände.

2544. G. T. Bousfield, London. (Für J. Merrill, Boston, Ver. Staaten.) „Behandlung von Kohlenwasserstoffölen." Datirt 22. September 1870.

Der wesentlichste Punkt der Erfindung ist die Vermeidung von Wasserdampf bei der Destillation der Oele, wenn diese gleichzeitig durch Alkalien raffinirt werden sollen. Durch Einführung von Wasserdampf in die Destillationskessel wird die alkalische Lösung verdünnt und somit deren chemische Thätigkeit beeinträchtigt, und das so gewonnene Oel enthält noch immer Unreinigkeiten. Der Patentbesitzer nimmt daher die Destillation ohne Anwendung von Dampf vor.

2520. C. Bogaerts, Bradford, England. „Wiedergewinnung von Fett aus Abflusswässern." Datirt 19. September 1870.

Das Seifen- oder sonst fetthaltige Wasser, wird mit Salzsäure versetzt, umgerührt, und die sich abscheidende halbfeste Masse in Tücher oder Säcke gebracht und ausgepresst. Das durch die Pressung erhaltene Fett wird mittelst Dampf bis zum Siedepunkte erhitzt, und nach dem Abkühlen demselben etwas Salpetersäure zugesetzt.

2553. G. E. Marchisis und E. Stevens, London. „Anstreicheröl." Datirt 23. September 1870.

Kohlentheer, oder die bei der Destillation von Steinkohlentheer zurückbleibende Masse, wird in der geeigneten Menge von Naphta oder einem andern Kohlenwasserstofföle aufgelöst, die Lösung erwärmt und mit Chlorkalk- oder Kochsalzlösung versetzt, und sodann mit einer Lösung von Eisenvitriol gewaschen. Combinirt man dieses Oel mit entsprechenden Farbstoffen, so ist es ein sehr geeignetes Anstreichemittel für Materialien, die dem Einflusse von Schwefligsäuredämpfen oder von Feuchtigkeit ausgesetzt sind.

2568. H. Haighton, London. „Aufbewahrung von Fleisch." Datirt 26. September 1870.

Das zu bewahrende Fleisch wird wiederholt in verdünnte Salzsäure getaucht und dann an der Luft getrocknet. Will man solch ein Fleisch nachher in Gebrauch nehmen, so braucht man es nur in eine Lösung von kaustischem oder kohlensaurem Natron zu bringen, um die Salzsäure zu neutralisiren.

2577. J. J. Bengough, London. „Präservirung thierischer und pflanzlicher Stoffe." Datirt 26. September 1870.

Auf den Boden der Gefässe, in denen die Substanz aufbewahrt werden soll, bringt der Patentbesitzer Borax oder Borsäure, löthet den Deckel, der mit einem kleinen Loche versehen ist, auf, kocht einige Zeit, führt dann durch die Oeffnung noch mehr Borax oder Lösung von Borsäure ein, schmilzt das Loch zu und erwärmt das Gefäss noch für einige Minuten.

2590. J. Henderson, New-York, Ver. Staaten. „Reinigung von Roheisen." Datirt 29. September 1870.

Mit Bezugnahme auf frühere Patente wird hier recapitulirt, dass die Entfernung von Kiesel, Schwefel und Phosphor durch Beimengung von gepulvertem Flussspath, oder Fluoriden mit Metalloxyden, zum geschmolzenen Eisen bewerkstelligt wird.

2418. A. Mc. Niel, Tiverton, und W. Wheaton, Exeter, England. „Darstellung von Ammoniaksalzen aus ammoniakalischen Gaswässern." Datirt 6. September 1870.

Um rohe Ammoniaksalze für Düngzwecke aus obgenanntem Material zu gewinnen, setzen die Erfinder den Gaswässern thierische Abfälle zu, vor der Behandlung mit Schwefelsäure behufs Freisetzung des Ammoniaks (?). Das freigewordene Ammoniak wird zum grössten Theile von den organischen Stoffen absorbirt, und diese werden ihrer-

seits durch die angewendete Schwefelsäure aufgelöst und für Conversion in Dünger fähig gemacht.

2891. R. Reece, Llandito, Wales. „Gefrier-Vorrichtung.“ Datirt 2. November 1870.

Ammoniak wird aus wässeriger Lösung frei gemacht, das so erhaltene Gas in entsprechende Gefässe geleitet, wo es durch seinen eigenen Druck flüssig wird. Das flüssige, vollständig (oder nahezu) wasserfreie Ammoniak wird nun in Kammern geführt, durch welche schlangenförmige Röhren — die zu kühlende Flüssigkeit enthaltend — ziehen, in denen es durch seine Verdunstung einen bedeutenden Grad von Abkühlung erzeugt. Beim Verlassen der Kühlkammer tritt das Gas wieder in das Wasser enthaltende Gefäss, woraus es destillirt worden war, und kann wieder den vorigen Process durchmachen. Auf seiner Passage vom Kühler zum Absorbirkasten besitzt das Ammoniak eine bedeutende Tension und kann somit zur Leistung mechanischer Arbeit, wie etwa zum Betriebe der Pumpen, mit denen der Apparat in Betrieb gesetzt wird, verwendet werden. Weitere Details können ohne graphische Skizze nicht wohl gegeben werden.

Nekrolog.

Georg Städeler.

Am 11. Januar, 2 Uhr Morgens, starb Dr. Georg Städeler im Hause seiner ihn überlebenden Eltern in Hannover nach längerem Leiden und kurzem, sechstägigen Krankenlager in Folge eines Lungenleidens im nicht ganz vollendeten fünfzigsten Jahre.

Georg Andreas Carl Städeler, geboren am 25. März 1821 in Hannover, hatte schon, während er das Gymnasium seiner Vaterstadt absolvirte, seine Neigung den Naturwissenschaften zugewandt. Der Hausarzt widerrieth dem nicht allzu kräftigen Knaben den Eintritt in den ärztlichen Stand, so wurde ihm das bekannte Loos vieler Naturforscher der vorigen und einiger der jetzigen Generation: sein Weg zu den Naturwissenschaften führte ihn durch die Lehrzeit der Apotheke hindurch. Im Flecken Aerzen, dann in Hannover verlebte er die Jahre der Lehr- und Gehülfenzeit, um dann, durch Bergrath Gruner in seinen eigenen Neigungen gekräftigt, zu Michaelis als Studirender der Naturwissenschaften, vornehmlich der Chemie und Botanik, die Universität Göttingen zu beziehen. Wir finden ihn unter Wöhler's Leitung bereits im Jahre 1845 mit seiner ersten wissen-

schaftlichen Arbeit beschäftigt, nämlich mit Versuchen über den Einfluss, welchen Chlor im Entstehungszustande auf organische Säuren ausübt; am 5. September 1846 erwarb er das Doctordiplom, 1847 veröffentlichte er als Assistent an Wöhler's Laboratorium ausführlicher die ersten Resultate seiner Beobachtungen über die Bildung des Chlorals aus der Stärke und die Umwandlung des Chlorals in Chloralid. Unmittelbar an diese Untersuchung reiht sich diejenige über die Zersetzungsproducte der Chinasäure, welche ihn zu den chlorhaltigen Chinonen und Hydrochinonen führte, „zu einer Reihe von Körpern, deren Glieder eine fast ineinander greifende Kette bilden, und welche zum Chinon selbst in der innigsten Beziehung stehen." Die Untersuchung der Anacardiumfrüchte, welche ebenfalls in diese erste Periode seiner wissenschaftlichen Thätigkeit fällt, steht den übrigen Arbeiten gegenüber vereinzelt da.

Städeler habilitirte sich, wahrscheinlich im Frühjahr 1849, in Göttingen als Privatdocent und wandte sich von nun an mit Vorliebe, wenngleich niemals ausschliesslich, chemisch-physiologischen Arbeiten zu, gewiss nicht unbeeinflusst durch den Verkehr mit Frerichs, mit dem gleichzeitiges Studium und enge Freundschaft ihn verband. Eine hervorragende Arbeit dieser Art ist die 1850 veröffentlichte Untersuchung des Kuhharns, bei welcher die Taurylsäure, Damalursäure, sowie der Gehalt des Harns an Carbolsäure entdeckt wurde. Regierung und Universität ehrten diese Bestrebungen durch die Ernennung zum ausserordentlichen Professor der physiologischen Chemie und durch die fast gleichzeitig im Herbst 1851 erfolgende zum Assessor der physikalischen Klasse der Societät der Wissenschaften. Viele später publicirte Arbeiten bezeugen, dass diese Periode in Städeler's Leben reiche Anregungen brachte, und dass die Neigung sich mit chemisch-physiologischen Untersuchungen zu beschäftigen, ihn auch in veränderter Stellung nicht verliess. Wir erinnern an die mit Frerichs gemeinschaftlich ausgeführten Arbeiten über die Verbreitung von Leucin und Tyrosin im Organismus, über das Vorkommen von Allantoin im Harn, von Harnstoff, Taurin und Scyllit in den Organen der Plagiostomen, endlich an seine umfangreichen Untersuchungen der Gallenfarbstoffe.

Der Wirkungskreis in Göttingen musste neben einem älteren Lehrer von Wöhler's Bedeutung naturgemäss ein eng begrenzter bleiben, so dass Städeler nicht zögern konnte zu folgen, als die Universität Zürich ihm im Herbste 1853 den Lehrstuhl der allgemeinen Chemie antrug und ihn damit zum Nachfolger Löwig's ernannte. Nicht glänzende Mittel des Vortrags, aber eine tiefe Gründlichkeit und Genauigkeit beim Unterricht, eiserner Fleiss und ein ungewöhnliches praktisches Talent machten es ihm möglich, schon damals, trotz eines ziemlich mangelhaften Laboratoriums, treffliche Erfolge zu er-

zielen. Aber die bedeutsamste Epoche seines Lebens begann, als ihm bei Gründung des eidgenössischen Polytechnikums im März 1855 auch noch die Professur für analytische Chemie an dieser Lehranstalt übertragen wurde. Noch in kräftigen Körperverhältnissen entwickelte er eine angestrengte Thätigkeit und betrieb mit Eifer und vielem Geschick den Bau seines Laboratoriums, dessen Einrichtungen sich seitdem so glänzend bewährt haben und vielen später erbauten Laboratorien Muster geworden sind. Es folgten Jahre der höchsten Blüthe des Polytechnikums, das ausgedehnte Laboratorium erwies sich fast zu klein für die Zahl der Schüler, und andererseits gewannen die abgehenden leicht eine Lebensstellung. So sehen wir in den zahlreichen Arbeiten des Züricher Lehrers und seiner Schüler verschiedene Richtungen vertreten, ein Theil der Publikationen geht aus Städeler's Vorliebe für physiologische Arbeiten hervor, ein anderer ist angeregt durch seine Lehrthätigkeit oder durch die Beziehungen zu der aufblühenden Farbenindustrie der Schweiz. Aber alle diese Arbeiten tragen das streng wissenschaftliche Gepräge, auch dem späteren Fabrikanten wurde die Chemie als Wissenschaft gelehrt, und niemals erkannte Städeler an, dass ein fundamentaler Unterschied in den Aufgaben bestehe, welche der Unterricht der Chemie an einer Universität und denen, welche derselbe an einem Polytechnikum zu verfolgen hat. Er blieb ein Feind des Schulzwangs, ein abgesagter Feind der Schule nach französischem Muster mit ihrer Pedanterie und ihrem Abrichtungssystem allen entgegengesetzten Strömungen gegenüber auch dann, als er einige Jahre später den Universitätsunterricht ganz verlor und sich ausschliesslich der polytechnischen Schule widmete.

Städeler hatte sich damals auch in den socialen Verhältnissen der Schweiz einigermassen zurechtgefunden. Ein kleiner Kreis eng befreundeter Familien bildete seinen Verkehr, und wusste seine edle und brave, wenn auch zurückhaltende Natur, seine treue Anhänglichkeit an seine Freunde zu schätzen, viele seiner Schüler waren ihm für das Leben befreundet geblieben. Auf dem Höhepunkt des Lebens sah er hoffnungsvoll der Zukunft entgegen, als seine Gesundheit zu wanken begann. Er erkrankte zu Anfang der sechziger Jahre auf einer Alpenreise in Zermatt an einer Herzbeutelentzündung und erholte sich nicht wieder in alter Weise. Ein paar Jahre später nöthigte ihn ein heftiger Lungencatarrh, für den Winter seine Vorlesungen auszusetzen, später kam derartiges auch im Sommerhalbjahr vor, so dass man schon damals ein beginnendes Herzleiden vermuthete. Städeler zog sich von fast allem geselligen Verkehr zurück, und erfüllte seine Berufspflichten gewissenhaft wie immer, aber schwer und schwerer. So verbrachte er fast als Einsiedler, nur gepflegt von treuester Schwesterhand, die letzten Jahre, während der Sommermonate abwechselnd in Ems, Wiesbaden, Baden-Baden Erleichterung und Heilung

suchend, am zufriedensten in der ländlichen Ruhe des väterlichen Hauses; zeitweise an aller Besserung verzweifelnd und dann wieder hoffend und voller Arbeitslust. Die Stimmung eines Herzkranken war auch bei ihm vorhanden. Endlich gegen Ende des Sommers 1870 wurde der Entschluss, sein Amt niederzulegen, zur Ausführung gebracht. Er wollte den Winter im Süden verbringen, in Italien, oder am Genfer See, oder in Baden-Baden, — in dem Maasse, wie Krieg und Krankheit die Reise verzögerten, seine Pläne einschränkend, bis er zuletzt alles Reisen aufgab und gegen den ausdrücklichen Rath seiner medicinischen Freunde nach Hannover in das elterliche Haus zurückkehrte. Obgleich seine Kräfte bereits so abgenommen hatten, dass er nur selten das Haus verlassen konnte, hoffte er doch den Winter zu überstehen und im Frühjahr seine Arbeiten, namentlich die über Ballrubin, gechlortes Keton und Salicylwasserstoff wiederaufnehmen zu können. Er begann den Bau eines Privatlaboratoriums und förderte denselben trotz der ungünstigen Jahreszeit mit der Unruhe eines schwer Kranken. Ende December zwang ihn die ungewöhnliche Kälte, sich ganz auf das Zimmer zu beschränken, am 5. Januar begann die letzte Krankheit mit Fieber und grossen Athmungsbeschwerden, die Entleerung einer Caverne, die am 9. erfolgte, führte unter raschem Sinken der Kräfte zum Tode.

Städeler's frühere Experimentaluntersuchungen sind fast sämmtlich durch Liebig-Wöhler's Annalen veröffentlicht, seine späteren, von denen ein Theil in der Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich zuerst erschien, finden sich entweder ebenfalls in den Annalen oder im Journal für practische Chemie. Auch Henle und Pfeuster's Zeitschrift für rationelle Medicin und Müller's Archiv für Physiologie erhielten von ihm einzelne Mittheilungen. Von seinem Leitfaden für qualitative Analyse sind bis zu seinem Tode 4 Auflagen erschienen, Kolbe hat es im Andenken an den langjährigen Freund übernommen, die jetzt nöthig gewordene fünfte Auflage zu bearbeiten.

Kraut.

Nächste Sitzung: 8. Mai.

Berichtigungen.

In No. 4 im Protocoll der Sitzung vom 27. Febr. lies: Paul Gerhardt Bieber statt August Bieber.

In No. 5 Seite 288 Zeile 4 von unten anstatt Aetherderivate lies: Halogenderivate.
Seite 290 Zeile 9 von oben anstatt Krylon lies: Kryloff.

In No. 6 Seite 335 Zeile 15 von oben lies: unrein statt nun rein.
Seite 347 in der Anmerkung lies: ausser statt aus.
Seite 348 Zeile 6 hinter „Auslassungen" kein Komma.

Sitzung vom 8. Mai 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Der Präsident theilt mit, dass auch den deutschen Fabrikanten, welche Desinfectionsmittel geliefert haben, durch ein bezügliches Schreiben der Dank des Vorstandes ausgesprochen worden sei (vgl. Protocoll der vorigen Sitzung). Derselbe kündigt ferner eine ausserordentliche General-Versammlung auf den zweiten Montag des Juni mit etwa folgenden Worten an:

„Es sind der Deutschen chemischen Gesellschaft in letzter „Zeit zum Oefteren Mittheilungen von solchem Umfange zuge„gangen, dass ihre Veröffentlichung in den „Berichten" dieser „Zeitschrift einen wesentlich veränderten Charakter aufdrücken „würde. Der Vorstand hat sich daher veranlasst gesehen in Er„wägung zu ziehen, ob es zweckmässig wäre, diese Mittheilungen „gesondert von den „Berichten" in fortlaufenden Heften erschei„nen zu lassen, und beruft zur weiteren Erörterung dieser Frage „eine General-Versammlung der Mitglieder der Deutschen che„mischen Gesellschaft auf den 12. Juni um 6½ Uhr".

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden als auswärtige Mitglieder gewählt

die Herren:

Brunck, Dr. phil., Mannheim,
Max Buchner, Professor, Graz,
Ad. Clemm, Dr. phil., Fabrik-Director, Mannheim,
C. Clemm, Dr. phil., Fabrik-Director, Ludwigshafen,
E. Cramer, Dr. phil., Fabrikant, Aussersiehl bei Zürich,
Flückiger, Professor, Bern,
H. Ludwig, Professor, Jena,
J. Roeters van Lennep, Twello bei Deventer.
W. Salomon, Assistent, Braunschweig.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

1) Gazzetta chimica italiana (circolare).
2) The american chemist, April 1871. (Mit dem Gesuch um Austausch gegen die „Berichte").
3) Jahresbericht der Lese- und Rede-Halle der deutschen Studenten in Prag.
4) The school laboratory of physical science von G. Hinrichs.

Mittheilungen.

128. A. W. Hofmann: Ueber die dem Aethylamin und Diäthylamin entsprechenden Abkömmlinge des Phosphorwasserstoffs.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium LXXX; vorgetragen vom Verf.)

Am Schlusse eines in der letzten Sitzung verlesenen Aufsatzes habe ich bereits kurz bemerkt, dass es mir im Verlaufe meiner Versuche über die Phosphine endlich gelungen sei, der primären Alkoholderivate des Phosphorwasserstoffs, denen ich lange vergeblich nachgestrebt hatte, habhaft zu werden. Heute sei es mir gestattet, was ich seitdem über Bildung und Eigenschaften einiger dieser Körper gelernt habe, der Gesellschaft mitzutheilen.

Nachdem die früheren Versuche festgestellt hatten, dass sich die Alkoholgruppen dem Wasserstoff im Phosphorwasserstoff direct substituiren lassen, dass aber die auch dem Ammoniak beiwohnende Neigung, hochsubstituirte Derivate zu bilden, bei dem Phosphorwasserstoff besonders stark ausgesprochen ist, bestand die Aufgabe zunächst im Wesentlichen darin, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen 1 Mol. Phosphorwasserstoff und 1 Mol. Alkoholkörper in Wechselwirkung treten.

Zur Lösung dieser Aufgabe sind viele Versuche angestellt worden. Nach den Erfahrungen, welche mir im Augenblick zu Gebote stehen, wird das angestrebte Ziel — allerdings nicht vollständig, immerhin aber in befriedigender Weise — erreicht, wenn man Jodphosphonium in Gegenwart eines Metalloxyds auf Alkoholjodid einwirken lässt; ich bediene mich zu dem Ende des Zinkoxyds, das gewöhnliche Zinkweiss des Handels leistet treffliche Dienste.

Es ist begreiflich nicht einerlei, in welchen Gewichtsmengen die Substanzen zu einander in Reaction treten. Unter den zahlreichen Verhältnissen, welche geprüft wurden, hat sich das von 1 Mol. Zinkoxyd, 2 Mol. Jodphosphonium und 2 Mol. Alkoholjodid als das zweckmässigste herausgestellt.

Arbeitet man in der Aethylreihe, welche mich bisher vorzugsweise beschäftigt hat, so digerirt man ein Gemenge von 1 Gew.-Th. Zinkweiss, 4 Gew.-Th. Jodphosphonium und 4 Gew.-Th. Jodäthyl während 6 bis 8 Stunden im Luftbade bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur. Nach Verlauf dieser Zeit haben sich die Digestionsröhren mit einer homogenen, kaum gefärbten, grossstrahlich krystallisirten Masse erfüllt. Beim Aufschmelzen öffnen sich die Röhren unter gelinder Detonation.

Nach meinen Erfahrungen kann man eine Röhre von etwa 50 Cub.-Cent. Capacität mit 40 bis 45 Grammen der Mischung ohne Sorge beschicken. Am zweckmässigsten bringt man zunächst das

Jodphosphonium, dann den Zinkoxyd und schliesslich das Jodäthyl in die Röhre. Die Körper wirken, auf diese Weise eingebracht, bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander ein, so dass die Röhre mit Sicherheit ausgezogen und zugeschmolzen werden kann.

Das Hauptproduct der Wechselwirkung zwischen Jodäthyl, Jodphosphonium und Zinkoxyd ist jodwasserstoffsaures Aethylphosphin, welches mit dem gebildeten Jodzink eine Doppelverbindung bildet,

$$2\,C_2H_5I + 2(H_3P,\,HI) + ZnO = 2[(C_2H_5)H_2P,\,HI] + ZnI_2 + H_2O;$$

allein neben dieser Reaction vollzieht sich gleichzeitig, aber mehr untergeordnet, eine zweite, in welcher 2 Mol. Jodäthyl, 1 Mol. Jodphosphonium und 1 Mol. Zinkoxyd in Wechselwirkung treten; sie veranlasst die Bildung von Diäthylphosphin, welches sich direct mit dem Zinkjodid vereinigt,

$$2\,C_2H_5I + H_3P,\,HI + ZnO = (C_2H_5)_2HP,\,ZnI_2 + H_2O.$$

Es bleibt daher stets eine kleine Menge von Jodphosphonium unverwerthet, welches sich entweder als solches oder, durch die Gegenwart von Wasser in seine näheren Bestandtheile gespalten, als Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff wiederfindet. Neben den Reactionen, welchen das Aethylphosphin und das Diäthylphosphin ihre Entstehung verdanken, laufen, besonders wenn die Temperatur ziemlich hoch gestiegen ist, noch andere her, in denen permanente oder schwer coercible Gase, vielleicht Aethan oder selbst Grubengas gebildet werden. Der in den Digestionsröhren herrschende Druck rührt offenbar von solchen Reductionsproducten her, deren Bildung selbst unter den günstigsten Bedingungen nicht ganz zu vermeiden ist. In solchen Fällen ist das Reactionsproduct nicht mehr rein weiss, sondern in Folge von Jodphosphorausscheidung mehr oder weniger stark rothgelb gefärbt. Die beim Aufschmelzen der Röhren entweichenden Gase entzünden sich alsdann nur momentan, während sie, wenn Phosphorwasserstoff vorhanden ist, mehrere Minuten lang fortbrennen.

Die Abscheidung, Trennung und Reindarstellung der beiden in dem Reactionsproducte vorhandenen Phosphine bietet nicht die geringste Schwierigkeit und es unterscheidet sich daher das zu dem Ende einzuschlagende Verfahren in erfreulicher Weise von der Reihe zahlreicher und umständlicher Operationen, welche zur Lösung der entsprechenden Aufgabe bei den Aminbasen erforderlich ist. Zunächst verdient hervorgehoben zu werden, dass sich in der beschriebenen Reaction ausschliesslich das primäre und secundäre Phosphin erzeugen, und da, soweit allerdings noch nicht ganz vollendete Versuche andeuten, was hier in der Aethylreihe beobachtet wurde, sich auch bei den Methylkörpern bethätigt, — so ist in der Einwirkung des Jodphosphoniums auf die Alkoholjodide in glücklichster Weise das

Complement gegeben zu der Reaction zwischen Jodphosphonium und den Alkoholen, in der sich, wie ich in früheren Mittheilungen gezeigt habe, nur die tertiären und quaternären Körper bilden. Aber auch die Scheidung der primären von der secundären Base erfolgt mit überraschender Leichtigkeit; sie bewerkstelligt sich in der That bei der Behandlung des Reactionsproductes gewissermassen von selbst. Die Salze der primären Phosphine werden nämlich gerade wie das Phosphoniumjodid vom Wasser, unter Entwicklung der Phosphine und Lösung der Säure vollständig zerlegt, während die Salze der secundären Phosphine selbst einem grossen Ueberschusse siedenden Wassers widerstehen, sich aber mit Leichtigkeit unter dem Einflusse der Alkalien spalten.

Die Ausführung der Operation gestaltet sich nun sehr einfach. Zunächst lässt man auf das in einem geeignetem, wasserstoffgefüllten Apparate vereinigte Reactionsproduct mehrerer Röhren einen langsamen Strom ausgekochten und wieder erkalteten Wassers fliessen; alsbald wird das Monoäthylphosphin in Freiheit gesetzt, um in einer eisumhüllten Spirale condensirt zu werden. Die über Kaliumhydrat getrocknete Flüssigkeit ist das chemisch reine primäre Phosphin. Da eine erhebliche Menge des sehr flüchtigen Aethylphosphins von dem Wasserstoff fortgerissen wird, streicht der Gasstrom vor seinem Austritt in die Luft durch eine Säule concentrirter Jodwasserstoffsäure, wie man sie bei der Jodphosphoniumdarstellung reichlich als Nebenproduct erhält. Diese Flüssigkeit erfüllt sich während der Operation mit prächtigen blendend weissen Krystallen von reinem Aethylphosphoniumjodid.

Sobald sich auf erneuten Wasserzusatz selbst beim Erwärmen kein Monäthylphosphin mehr entwickelt, lässt man — immer im Wasserstoffstrome — starke Natronlauge in den Apparat eintreten. Schon lange vor dem Kochen verflüchtigt sich das Diäthylphosphin, welches mittelst eines gewöhnlichen Kühlapparates verdichtet werden kann. Die über Kaliumhydrat getrocknete Flüssigkeit stellt das secundäre Phosphin im chemisch reinen Zustande dar.

Monoäthylphosphin.

$$C_2H_7P = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} P.$$

Leichtbewegliche, in Wasser unlösliche, farblos durchsichtige Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, leichter wie Wasser, bei 25° siedend, ohne alle Wirkung auf Pflanzenfarben. Der Geruch ist wahrhaft bewältigend und erinnert lebhaft an den der Formonitrile; auch erregt der Dampf der Phosphorbase, geradeso wie der der genannten Körpergruppe einen inten-

siv bitteren Geschmack auf der Zunge und bis in die Tiefe des Schlundes. Geruch und Geschmack sind indessen, offenbar in Folge der Flüchtigkeit und Oxydirbarkeit, weit weniger persistent. Die Dämpfe des Aethylphosphins bleichen den Kork wie Chlor; eigenthümlich ist auch die Wirkung derselben auf Kautschuk, welcher durchscheinend wird und seine Elasticität einbüsst. In Berührung mit Chlor, Brom und rauchender Salpetersäure entzündet sich das Aethylphosphin. Mit Schwefel sowohl als mit Schwefelkohlenstoff vereinigt es sich, aber die Verbindungen sind nicht krystallinische Substanzen, wie die entsprechenden Abkömmlinge des Triäthylphosphins, sondern Flüssigkeiten.

Mit concentrirter Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure verbindet sich die Base zu Salzen. Die Lösung des salzsauren Salzes liefert mit Platinchlorid ein prächtig in carmoisinrothen Nadeln anschiessendes Platinsalz, welches, frisch dargestellt, an die krystallisirte Chromsäure erinnert. Das schönste Salz des Aethylphosphins ist das Jodhydrat. Es bildet weisse, vierseitige Tafeln, welche sich in einem Wasserstoffstrome schon bei der Temperatur des siedenden Wassers sublimiren lassen. Beim Anblick der sublimirten Substanz denkt man an den gewöhnlichen Salmiak. Die Analyse zeigt, dass dieses Salz die von der Theorie angedeutete Zusammensetzung

$$C_2H_8PI = (C_2H_5)H_2P, HI$$

besitzt. Das Jodhydrat ist im Wasser unter völliger Zersetzung löslich. In trockner Luft halten sich die Krystalle unverändert, aber schon beim Darüberhauchen beginnt die Zersetzung unter Freiwerden der furchtbar riechenden Base; wirft man einen Krystall auf Wasser, so beobachtet man, wie er unter Gasentwicklung verschwindet. In Alkohol löst sich das Jodhydrat, aber schon unter theilweiser Zersetzung; in Aether ist es unlöslich. Das einzige Lösungsmittel, in welchem es sich, obwohl spärlich, ohne Zersetzung auflöst, ist die concentrirte Jodwasserstoffsäure. Zusatz von Aether scheidet das Salz aus dieser Lösung in grossen wohlausgebildeten Tafeln ab, welche oft einen Centimeter im Durchmesser haben, aber so dünn sind, dass sie in den prachtvollsten Regenbogenfarben spielen.

Diäthylphosphin.

$$C_4H_{11}P = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} P.$$

Farblos durchsichtige, vollkommen neutrale, auf Wasser schwimmende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche, wie die Monoverbindung, das Licht stark bricht. Sie siedet contant bei 85°, also 60° höher als die primäre Base. Der Geruch ist penetrant und haftend; er hat mit dem des Aethylphosphins nichts gemein,

erinnert aber an den des Triäthylphosphins, obwohl er auch von diesem wesentlich verschieden ist. Die Base zieht den Sauerstoff mit grosser Begierde an und mehr als einmal hat sich der Körper beim Oeffnen eines Gefässes so stark erwärmt, dass Entzündung erfolgte. Das Diäthylphosphin verbindet sich mit dem Schwefel und gleichfalls mit dem Schwefelkohlenstoff, aber auch diese Verbindungen, wie die des Monoäthylphosphins, sind Flüssigkeiten. Man hat also ein sehr einfaches Mittel, um die Abwesenheit der tertiären Base in dem Diäthylphosphin zu erkennen.

Das secundäre Phosphin löst sich mit Leichtigkeit in allen Säuren auf. Die Salze sind, soweit meine Erfahrung reicht, mit Ausnahme des Jodhydrats, schwierig zu krystallisiren. Die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid ein in schönen grossen oraniengelben Prismen krystallisirendes, aber leicht veränderliches Doppelsalz. Interessant ist es, dass die Diäthylphosphinsalze der Einwirkung des Wassers widerstehen; das Verhalten der Phosphine bietet in dieser Beziehung ein neues lehrreiches Beispiel der mit der Zahl der Aethylgruppen wachsenden Basicität eines Systems.

Mit der Entdeckung des Aethyl- und Diäthylphosphins ist der Paralellismus der Ammoniak- und Phosphorwasserstoffderivate ein vollendeter geworden, wie folgender Ueberblick über die beiden Reihen zeigt.

Ammoniumjodid:		Phosphoniumjodid:
H_4NI		H_4PI
	Primäre Substitution.	
$(C_2H_5)\ H_3NI$		$(C_2H_5)\ H_3PI$
	Secundäre Substitution.	
$(C_2H_5)_2\ H_2NI$		$(C_2H_5)_2\ H_2PI$
	Tertiäre Substitution.	
$(C_2H_5)_3\ H\ NI$		$(C_2H_5)_3\ H\ PI$
	Quarternäre Substitution.	
$(C_2H_5)_4\ NI$		$(C_2H_5)_4\ PI$

Nach der oben gegebenen Vorschrift lassen sich die beiden neuen Phosphine von vollendeter Reinheit mit grösster Sicherheit und in hinlänglich reichlicher Menge erhalten, um sie einem eingehenden Studium zu unterwerfen, von dem ich mir mancherlei Aufschlüsse verspreche. Die Feststellung dieser Methoden, einfach wie sie scheinen, ist gleichwohl eine recht zeitraubende und wegen der grossen Mengen Jodphosphoniums, welche in erfolglosen Versuchen verloren gingen — es wurden mehrere Kilogramme dieses Salzes verbraucht — auch eine recht mühevolle gewesen. Wenn ich dieser Schwierigkeiten hier gedenke, so geschieht es, weil ich mir das Vergnügen nicht versagen will, mit lebhaftem Danke das experimentale Talent, die Sachkenntniss und die Ausdauer anzuerkennen, mit denen Hr. Friedrich Hobrecker,

Assistent am hiesigen Universitäts-Laboratorium, erst eben nach schwerer Krankheit aus dem Felde zurückgekehrt, bei Ueberwindung derselben mich hat unterstützen wollen.

Schliesslich noch ein Wort über die Richtung, in welcher die neuerschlossenen Reactionen zum Weiterbau einladen. Die Frage nach den Amiden und Nitrilen entsprechenden Phosphiden und Phosphilen, zumal aber auch nach Formophosphilen und phosphorhaltigen Senfölen, welche sich beim Anblick der Aethylphosphinformel in den Vordergrund drängt, dürfte jetzt eine rasche Beantwortung finden. Auch der Gedanke, die in der Aethylreihe gewonnenen Erfahrungen für den Erwerb phosphorhaltiger aromatischer Verbindungen, zumal der Phenylphosphine einzusetzen, liegt nahe genug. Endlich denkt wohl Jeder daran, dass die dem Aethylamin und Diäthylamin entsprechenden Basen, wie dies bisher in der Phosphorreihe der Fall war, in der Arsen- und Antimonreihe noch immer fehlen, und dass die im Vorstehenden beschriebenen Versuche den Weg wenigstens andeuten, auf welchem man den primären und secundären Monarsinen und Monostibinen wahrscheinlich begegnen wird.

---

129. Louis Henry: Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Chloral-Aethylalkoholat.

(Eingegangen am 6. Mai; verlesen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Ich habe vor Kurzem*) die Einwirkung, welche Phosphorpentachlorid auf Chloralalkoholat ausübt, mitgetheilt. Das Product, welches man erhält, CCl_3- -CHCl- -C_2H_5O oder das dreifach gechlorte Chloräthyloxy-äthyliden ist seiner Zusammensetzung nach ein vierfach gechlorter Aethyläther. — In seiner Arbeit über die Chlorsubstitutionsproducte des Aethers**) spricht Herr Oskar Jacobsen von diesem Körper mit folgenden Worten: „Mit diesem Tetrachloräther identisch wäre die Verbindung, welche Henry durch Phosphorpentachlorid aus Chloralalkoholat erhalten zu haben angiebt. Sehr unwahrscheinlich ist dabei nur, dass dieser Körper sich mit Wasser, dann gar mit Sodalösung, soll waschen und schliesslich noch wiederholt bei 185—190° destilliren lassen ohne zersetzt zu werden.“ — Ich habe mich hier nicht mit der Identität oder der Verschiedenheit des Productes, welches ich beschrieben habe, und des Tetrachloräthers, welchen man direct bei der Einwirkung des Chlors auf Aethyläther erhält, zu beschäftigen. Ich will nur hier erwähnen, dass es

*) Diese Berichte IV. S. 101 etc.
**) Ibid. S. 215.

zwei Tetrachloräther von der Formel $C_2HCl_4 \cdot\cdot C_2H_5O$ geben kann, nämlich:

$$CCl_3 \cdot\cdot CHCl \cdot\cdot C_2H_5O \text{ und } CHCl_2 \cdot\cdot CCl_2 \cdot\cdot C_2H_5O.$$

Wahrscheinlich ist der zweite dieser Körper weniger beständig, als der erste; bis jetzt ist kein Grund vorhanden, welcher gegen die Annahme der gleichzeitigen Bildung dieser beiden Körper, bei der Einwirkung des Chlors auf Aether, spräche.

Doch lassen wir diese Betrachtungen bei Seite, meine Absicht ist heute, auf die Bemerkungen des Herrn Jacobsen zu antworten, welche die von mir beobachteten Thatsachen in Zweifel zu ziehen scheinen.

Obgleich für mich neue Bestätigungen unnöthig waren, habe ich doch meine Versuche wiederholen, und den Körper von Neuem darstellen wollen, indem ich mit einer grösseren Quantität Substanz als früher arbeitete.

115 Grm. Chloralalkoholat wurden in einem einzigen Versuche der Einwirkung des Phosphorpentachlorids unterworfen. Ich habe dabei, wie ich schon früher angegeben habe, gearbeitet; das vollständig farblose Rohproduct wurde auf dieselbe Weise behandelt; das Phosphoroxychlorid wurde mit Wasser zersetzt, das ölige Product mit kohlensaurem Natron gewaschen und nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ der Destillation unterworfen.

Ich will hier genauer, als ich es früher gethan, angeben, wie diese Destillation vor sich geht. — Am Anfang entwickelt sich Chlorwasserstoff und das destillirte Product reagirt sauer; diese Säure kommt von der Zersetzung, welche das Product in der Hitze durch eine kleine Menge Wasser, von welchem man es nur schwierig mit Chlorcalcium befreien kann, erleidet; aber bald destillirt das Product neutral; wenig geht vor 180° über, das Meiste destillirt zwischen 185 und 195°. Am Ende der Destillation steigt das Thermometer bis auf 210 oder 220°, und in dem Kolben bleibt ein geringer Rückstand von Kohle, welcher ohne Zweifel von der Zersetzung von Nebenproducten herstammt, welche bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Chloralalkoholat entstehen. Es ist das ausserdem nichts ausserordentliches, denn man beobachtet dieselben Eigenthümlichkeiten bei der Destillation der Rohproducte, die bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf alkoholische Hydroxylderivate, welche sie auch immer seien, entstehen.

Nach einigen Rectificationen der bei 185—195° siedenden Portion erhält man ein reines, kurz nach der Destillation neutrales Product, welches bei 188—190° unter 755^{mm} Barometerdruck (uncorrigirt) siedet. Wenn der Körper rein ist, destillirt er ohne Rückstand.

Diese Substanz ist sehr empfindlich gegen Wasser; an gewöhnlicher Luft wird sie schnell sauer, ebenso wenn sie mit Wasser in Berührung ist. Die Zersetzung schreitet jedoch nur sehr langsam vor, in der Kälte sowohl als in der Wärme. Ich bewahre einen Theil des

Körpers seit mehreren Wochen unter Wasser auf, ohne dass die Menge sich merklich vermindert hätte. Ich habe einen anderen Theil während mehrerer Stunden mit dem gleichen Volumen Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt; der grösste Theil blieb unverändert. Ich will heute nicht von den Körpern sprechen, welche bei dieser Reaction und bei der Einwirkung von Alkohol auf diese Substanz entstehen.

Ich behalte mir vor, auf diese Producte später zurückzukommen.

Die Analyse dieses Körpers ist von meinem Assistenten, Hrn. Daniel Henninger ausgeführt und wurden dabei folgende Zahlen erhalten:

I. 0,3882 Substanz wurden mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure auf 180° erhitzt: man erhielt 1,025 Chlorsilber und 0,002 Silber.

II. 0,3648 Substanz gaben 0,9878 Chlorsilber und 0,0015 Silber.

III. 0,3284 Substanz lieferten 0,8750 Chlorsilber und 0,0048 Silber.

	berechnet		gefunden I.	II.	III.
C_4	= 48				
H_6	= 6				
O	= 16				
Cl_4	= 142	= 66,98%	66,13	67,09	66,36.

Ausserdem wurde die Dampfdichte im Anilindampf mit dem Apparat von Hofmann bestimmt.

Gewicht der Substanz = 0,1375,
Volumen = 93,2 CC.,
Temperatur = 185°,
Höhe des Quecksilbers = 564^{mm},
Barometerstand = 760^{mm}.

Aus diesen Zahlen berechnet man für die Dampfdichte 7,3982. Die theoretische ist = 7,7055.

Jetzt, wo ich die Richtigkeit und Wahrheit der Thatsachen, die ich neulich veröffentlicht habe, ausser Zweifel gesetzt zu haben glaube, wird die Frage der Wahrscheinlichkeit Nebensache, und ich hätte gar nicht nöthig, dieselbe zu berühren.

Es liegt wenig daran und es liegt mir wenig daran, ob das dieser oder jener Chemiker für wahrscheinlich hält oder nicht, da es wahr ist. — Ich will dennoch einige Betrachtungen über diesen Gegenstand anstellen.

Die Wahrscheinlichkeit oder Unwahrscheinlichkeit hängt oft davon ab, von welchem Gesichtspunkte aus man seine Vergleiche macht. Hr. Jacobsen, welcher behauptet, dass die Eigenschaften, welche ich dem Tetrachloräther zuschreibe, unwahrscheinlich seien, hat die Sache nur von dem Gesichtspunkte der Eigenschaften der Chlorsubstitutionsproducte des Aethers betrachtet. Ich habe die Eigen-

schaften dieses Körpers, welche zwischen dem dreifach gechlorten Acetal $CCl_3 - CH = (C_2H_5O)_2$ und dem dreifach gechlorten Aethylidenchlorid $CCl_3 - CHCl_2$ in der Mitte liegen, sehr natürlich gefunden, denn ein solcher Körper muss in seinen Eigenschaften sich dem einen und dem anderen dieser Körper nähern.

Es giebt ausserdem einen diesem Producte analogen Körper. Hr. Victor Meyer*) hat im vergangenen Jahre die entsprechende Essigsäureverbindung $CCl_3 - CHCl - (C_2H_3O - O)$ beschrieben und dieselbe, um sie zu reinigen, einer viel energischeren Behandlung unterworfen, welche viel mehr geeignet war Zersetzung zu bewirken, als die, welche ich angewendet habe, denn er hat sein Product mit Natronlösung gewaschen. — Sind das nicht Thatsachen, welche, wenn sie die Zweifel des Hrn. Jacobsen an der Richtigkeit meiner Behauptungen nicht aufzuheben im Stande waren, ihn doch hätten veranlassen sollen, die Frage etwas genauer zu prüfen, im Falle er, was natürlicher und vernünftiger gewesen wäre, meine Versuche nicht wiederholen wollte, um den Körper darzustellen.

Ich behaupte die Richtigkeit von dem, was ich neulich veröffentlicht habe.

Louvain, Mai 1871.

---

130. A. A. de Aguiar u. Al. G. Bayer: Zur Geschichte des Naphtazarins.

Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 5. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In unserer früheren Mittheilung**) gaben wir eine Formel der Naphtazarinbildung, der zu Folge dasselbe direct, unter Austritt von Stickstoff, aus dem Dinitronaphtalin entstehen sollte; zwei der Sauerstoffatome beider Nitrogruppen sollten die Oxydation des Wasserstoffs zu Hydroxyl, die anderen zwei die Chinonbildung veranlassen. Die Analyse der bei dieser Reaction auftretenden Gase würde uns, so glaubten wir, die nöthigen Stützpunkte für die Richtigkeit dieser Hypothese geben. — Ein kleiner Apparat setzte uns in den Stand, dieselben rein aufzufangen, und alsbald erkannten wir, wie auch schon Roussin fand, die grossen Quantitäten von schwefliger Säure, welche bei dieser Reaction entbunden werden.

So erhielten wir z. B. aus 4 Grm. Dinitronaphtalin, mit Schwefelsäure bei 200° bis zur völligen Umwandlung in Naphtazarin be-

*) Diese Berichte III. S. 447.
**) Ibid. IV. S. 2.

handelt . . . . . 450 CC. Gas.
Nach der Absorption der schwefligen Säure blieben noch 61 „ „
Dieser Rückstand bestand aus Kohlenoxyd . . . . 29.3 „ „
und Stickstoff . . . . . 31.7 „ „

Ersteres wurde durch Kupferchlorür absorbirt, der bleibende Stickstoff aber im Eudiometer auf seine Reinheit geprüft.

100 Vol. dieses Gases enthalten daher SO_2 . . . 86.45
N 7.01
CO . . . 6.54.

Das Kohlenoxyd ist nur ein Product totaler Zerstörung und steht, wie später gezeigt werden soll, in genauem Zusammenhange mit einer kleinen Menge eines kohligen Rückstandes, welcher abgeschieden wurde. Wie man aus obiger Analyse sieht, hat der Versuch unsere Ansicht nicht bestätigt. Immer betrug der Stickstoff nur wenige Procente des erhaltenen Gases, so dass wohl obige Erklärung der Reaction nicht zugelassen werden kann, welche auch neueren von uns gemachten Erfahrungen widerspricht. Jedoch können wir uns noch nicht entschliessen, den Verlauf der ganzen Reaction in eine bestimmte Form zu fassen, werden aber nächstens darauf zurückkommen.

Es sollen nun Bildung und Eigenschaften eines Körpers beschrieben werden, welcher als steter Begleiter des Naphtazarins unsere Aufmerksamkeit in gewissem Grade fesselte: Der schwarze Körper, dessen wir in unserem früheren Aufsatze erwähnten. Bei allen unseren Versuchen wandten wir nur Schwefelsäure allein an; das Zink schien nur die Zeitdauer der Reaction zu beeinflussen. Die erkaltete schwefelsaure Lösung wurde in Wasser eingetragen und der schwärzliche Niederschlag von der blauvioletten Flüssigkeit abfiltrirt. Er wurde öfters mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser ausgekocht, wobei viel Ammoniak in Lösung geht, auf einem Filter gesammelt und in Natronlauge gelöst. Bei der Filtration dieser alkalischen Flüssigkeit blieb oft eine kleine Menge einer kohligen Substanz zurück, welche jedenfalls die Reste eines unvollständig zerstörten Naphtalinatoms, unter Ausscheidung des in den Gasen aufgefundenen Kohlenoxyds bildet.

Die alkalische Lösung wird mit Schwefelsäure gefällt, der entstehende Niederschlag mit heissem Wasser gut ausgewaschen und bei 100° getrocknet. So dargestellt enthält dieser Körper keinen Stickstoff mehr, oder nur kleine Mengen desselben; den Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen zufolge ist er Trioxynaphtochinon $C_{10}H_3(HO)_3O_2$.

I. Trioxynaphtochinon aus Dinitronaphtalin:

Substanz . . 0.29015
CO_2 . . . 0.617
H_2O . . . 0.0775.

Seine Formel wird noch mehr bestätigt durch die Synthese des-

selben, welche wir durch Einwirkung von Schwefelsäure auf reines Naphtazarin bewerkstelligten. Er bildet sich bei dieser Reaction unter Entbindung von schwefliger Säure, und könnte man diesen Vorgang durch folgende Formel ausdrücken:

$$C_{10}H_4(HO)_2O_2 + SO_4H_2 = C_{10}H_3(HO)_3O_2 + SO_2 + H_2O.$$

II. Trioxynaphtochinon aus Naphtazarin:

Substanz . .	0.27885
CO_2 . . .	0.599
H_2O . . .	0.071.

Eigenschaften, Löslichkeit in verschiedenen Mitteln, äusseres Aussehen, so wie die Analysen beider Körper, geben Zeugniss für die Identität beider ab. Getrocknet zeigt das Trioxynaphtochinon einen röthlich-metallischen Glanz, ist in diesem amorphen Zustand unsublimirbar, löst sich in Alkalien mit schmutzig blauvioletter Farbe; färbt heisses Wasser schwach röthlich, ist in heissem Eisessig-Alkohol etwas löslicher. Bei der Reduction desselben mit Zinkstaub erhielten wir Naphtalin.

Bei einer Operation, welche jedenfalls zu weit geführt wurde, resultirte auf dieselbe Art gereinigt, ein Körper, dessen äussere Eigenschaften von dem eben beschriebenen wenig abweichen, dessen Kohlen- und Wasserstoffgehalt aber niedriger gefunden wurde. Wir nehmen keinen Anstand ihn als ein Gemisch von Tri- und Tetraoxynaphtochinon anzusehen; die Bildung letzterer Verbindung hätte nichts Auffallendes, da die bei der Darstellung des Naphtazarins am Ende der Operation entweichende, fast reine schweflige Säure auf eine Substitution von Hydroxyl hinzudeuten scheint.

III. Gemisch aus Tri- und Tetraoxynaphtochinon:

Substanz . .	0.3185
CO_2 . . .	0.650
H_2O . . .	0.078.

Berechnet:			Gefunden:		
$C_{10}H_3(HO)_3O_2$	$C_{10}H_2(HO)_4O_2$		I.	II.	III.
C . . = 58.25	— . . .	54.06	57.99	58.58	55.66
H . . = 2.91	—	2.70	2.98	2.82	2.72.
O . . = 38.84	— . . .	43.24	—	—	—

Die vorhin erwähnte blaue Flüssigkeit zeigt ein merkwürdiges Verhalten. Wie bekannt, lässt sie durch Kochen Naphtazarin fallen; doch geht diese Bildung auch in der Kälte schon langsam vor sich, während die Farbe in Roth übergeht. In dieser blauen Lösung ist jedenfalls noch kein fertiges Naphtazarin vorhanden; es lässt sich in derselben nur wenig Ammoniak nachweisen, während nach dem Kochen ziemliche Mengen vorhanden sind. — Entfernt man aus derselben die Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt, so bleibt eine blauviolette neutrale Flüssigkeit, welche (natürlich nach Entfernung

des gelösten kohlensauren Salzes) Baryt enthält. Säuert man nun diese Flüssigkeit an, so bleibt sie blau, ein Zeichen, dass diese Farbe nicht dem durch die Vermittelung des kohlensauren Salzes gelösten Naphtazarin zuzuschreiben ist. Beim Erhitzen derselben geht jedoch die Farbe in roth über, Ammoniak wird gebildet, und Naphtazarin ist durch alle charakteristischen Reactionen nachweisbar.

Ob dieser sehr schwer zu isolirende Körper eine Azo- oder eine amidirte Verbindung ist, können wir bislang nicht entscheiden; die auffallend starke Reduction, welche die Schwefelsäure bei 200° auf Dinitronaphtalin ausübt, lässt das letztere schliessen. Salpetersäure konnten wir niemals in der Flüssigkeit, eine Stickstoffsauerstoffverbindung nie in den Gasen nachweisen. Würde man diesen Körper also als Diamidonaphtochinon auffassen, so könnte man seine Umbildung zu Naphtazarin durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{10}H_4(NH_2)_2O_2 + 2H_2O = C_{10}H_4(HO)_2O_2 + 2NH_3.$$

Lässt man die barythaltige angesäuerte Lösung derselben oder selbst die ursprüngliche blauviolette Flüssigkeit einige Stunden stehen, so scheidet sich aus ihr eine zweite Verbindung ab, welche sich sowohl durch die Farbe ihrer Lösungen, welche violett sind, als auch durch anderweitiges Verhalten von dem eben beschriebenen Körper unterscheidet. Sie giebt unter Ammoniakabspaltung ebenfalls Naphtazarin, doch geht diese Umwandlung etwas schwieriger vor sich. Das nach dem Roussin'schen Process dargestellte Naphtazarin enthält in der Regel eine gewisse Menge von dieser Verbindung, und da dieselbe beim Erhitzen grösstentheils verkohlt, so lässt sich die immerhin sehr geringe Ausbeute an sublimirtem Naphtazarin wohl erklären.

In dem schon citirten Aufsatz theilten wir die Analyse eines schwarzen Körpers mit, welcher, auf eine andere Art behandelt, noch 6.46 pCt. Stickstoff enthielt. Sehr wahrscheinlich besteht er zum grössten Theil aus einer dieser beiden angeführten, aber dem Trioxynaphtochinon entsprechenden, Verbindungen.

Die HH. Böttger & Petersen beschrieben in diesen Berichten IV. 229 einen Körper, welchem sie die Formel $C_{14}H_8N_2O_4$ gaben. Hr. Liebermann fand in der auf dieselbe Art dargestellten Verbindung nur unbedeutende Mengen Stickstoff. Es mag gestattet sein, auf eine Erklärung dieser scheinbar widersprechenden Thatsachen in obigem Sinne hinzuweisen. Eine gewisse Analogie der von diesen Forschern erhaltenen mit unsern Verbindungen kann kaum in Frage gestellt werden, da die Art der Darstellung schon die nämliche ist.

Mit der weiteren Untersuchung, der letzten zwei stickstoffhaltigen Körper namentlich, sind wir noch beschäftigt.

Chem. Laboratorium der pol. Schule zu Lissabon.

---

131. A. Fitz: Ueber das Traubenkernöl.

(Eingegangen am 2. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die Kerne der Weintrauben enthalten 15—18% eines fetten Oeles, über dessen chemische Natur keine bemerkenswerthen Angaben vorliegen.

Das Oel wurde mit Kalilauge verseift, die Seife mittelst Schwefelsäure zersetzt, die aufschwimmende fette Säure nach dem Erstarren abgenommen, mehrmals mit Wasser umgeschmolzen, in Weingeist gelöst und mit weingeistiger Lösung vom Bleizucker partiell gefällt.

Die ersten Fällungen waren flockige weisse Niederschläge, die letzten bestanden aus schmierigen, halbflüssigen Massen, die zur Untersuchung wenig einladend aussahen. Die Niederschläge wurden mit warmem Aether behandelt, der erste löste sich zum weitaus grössten Theil, die folgenden lösten sich vollständig und leicht in warmem Aether.

Aus dem in Aether unlöslichen Theil der ersten Fällung wurde die Säure abgeschieden, mit Wasser umgeschmolzen und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Die Säure schmilzt bei 64° C.; eine Verbrennung ergab 75,5% C und 12,5% H, einige Baryumbestimmungen ergaben im Mittel 19,3% Ba. Die Säure besteht also aus einem Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure. Palmitinsäure verlangt 75,0% C und 12,5% H, Stearinsäure 76,1% C und 12,7% H; palmitinsaurer Baryt 21,2% Ba, stearinsaurer Baryt 19,5% Ba. Ein Gemenge von $\frac{1}{4}$ Palmitinsäure und $\frac{3}{4}$ Stearinsäure schmilzt bei 64° C.

Aus den in Aether löslichen Bleisalzen wurden die Säuren abgeschieden, mit Wasser mehrmals umgeschmolzen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die reinste der erhaltenen Säureportionen krystallisirte in schönen glänzenden Nadeln, die unter dem Mikroskop quadratische Prismen mit basischem Pinakoid zu sein schienen. Die Säure schmilzt bei 34° C., mehrere Verbrennungen gaben im Mittel 78,0% C und 12,5% H, Zahlen, die mit der Zusammensetzung der Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$, welche 78,1% C und 12,4% H verlangt, stimmen; einige Baryumbestimmungen ergaben im Mittel 17,4% Ba, erucasaurer Baryt verlangt 16,9% Ba.

Schmelzpunkt und Analysen stimmen also hinreichend mit der Zusammensetzung der Erucasäure. Die ungenauen Angaben, die über die Löslichkeit des erucasauren Bleies in Aether vorliegen, verleiteten mich anfangs zu der Meinung, es mit einer Säure zu thun zu haben, die isomer, nicht identisch mit Erucasäure sei. Nach Darby*), Webaky**)

*) Ann. Chem. Pharm. 1849. Bd. 69 S. 3.
**) Journ. f. pr. Chem. 1853. Bd. 58 S. 461.

und Hausknecht*) ist das Bleisalz der Erucasäure unlöslich oder schwer löslich in Aether; nach Otto**) dagegen leicht löslich; letzterer lässt die entgegengesetzten Angaben von Darby und Websky ganz unberücksichtigt, obwohl Städeler***) die Unlöslichkeit des Bleisalzes in Aether als ein wesentliches Kriterium für die Identität der Darbyschen und Websky'schen Säure anführte. Beide Angaben sind, wie ich fand, mit Einschränkungen richtig. Die Löslichkeit des Bleisalzes variirt nämlich sehr mit der Temperatur; in kaltem Aether ist das erucasaure Blei schwer löslich; in warmem Aether dagegen leicht löslich. 1 Gr. saures Bleisalz löst sich in circa 17 CC. kochendem Aether; bei 16° C. dagegen erfordert 1 Gr. Bleisalz circa 450 CC. Aether zur Lösung. Das neutrale und basische Bleisalz verhält sich wie das saure; es ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Aether.

Bei Prüfung der Löslichkeit in andern Lösungsmitteln zeigte sich das erucasaure Blei mässig löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem; sehr leicht löslich in heissem Benzol, schwer löslich in kaltem; ziemlich leicht löslich in heissem Aceton, schwer löslich in kaltem.

Eine andere, weniger reine Säureportion, die bei 29 bis 30° C. schmolz, gab im Mittel von mehreren Verbrennungen 76,8% C. und 12,2% H.

Eine dritte Säureportion, die bei 28° C. schmolz, gab im Mittel 75,3% C. und 12,3% H; einige Baryumbestimmungen ergaben im Mittel 16,3% Ba.

Obwohl der Kohlenstoffgehalt dieser zwei Säureportionen um 1,3 und 2,8% von der Zusammensetzung der Erucasäure abweicht, bin ich doch geneigt, sie für dieselbe Säure zu halten, nur mehr oder weniger verunreinigt durch Sauerstoffabsorption aus der Luft.

Die letzten Fällungen, die aus schmierigen halbflüssigen Massen bestanden, wurden nicht genauer untersucht.

Bei der Verarbeitung einer zweiten Portion Oel wurde das Bleipflaster dargestellt und mit warmem Aether ausgezogen, wobei nur 5% des Pflasters ungelöst blieben. Aus dem in Aether löslichen Bleisalz wurde die Säure abgeschieden und in das Natronsalz übergeführt; letzteres wurde in Weingeist gelöst und partiell mit weingeistiger Lösung von Bleizucker gefällt; nahezu die Hälfte wurde als weisser, flockiger Niederschlag erhalten, das Uebrige als schmierige, halbflüssige Masse. Die ersten Niederschläge lieferten reine Erucasäure mit dem Schmelzpunkt 33° C. Das Glycerin wurde in nahezu theoretischer Menge erhalten. Das Traubenkernöl besteht also aus den Glycerin-

*) Ann. Chem. Pharm. 1867. Bd. 143 S. 41.
**) Ann. Chem. Pharm. 1868. Bd. 127 S. 182.
***) Ann. Chem. Pharm. 1853. Bd. 87 S. 133.

verbindungen von Palmitinsäure, Stearinsäure, Erucasäure und einer Säure (oder Säuregemenge), deren Blei- und Barytsalz eine schmierige Masse ist. Die beiden ersten Säuren sind in sehr geringer Menge vorhanden; die Erucasäure macht ungefähr die Hälfte des Säuregemenges aus. —

Nach Websky und Haussknecht verwandelt sich die Erucasäure durch salpetrige Säure in eine höher schmelzende Modifikation von gleicher Zusammensetzung, die wohl als polymere Säure aufzufassen ist; Otto konnte diese Modification nicht erhalten.

Erucasäure wurde zum Schmelzen erwärmt und einige Sekunden lang salpetrige Säure eingeleitet; in heissem Alkohol gelöst, krystallisirte die Säure beim Erkalten in schönen glänzenden sternförmig gruppirten Krystallen, deren äusserer Habitus gänzlich verschieden war von dem der ursprünglichen Säure; unter dem Mikroskop zeigte sie eine ganz andere Krystallform, anscheinend dem monoklinischen System angehörend. Die Säure schmilzt bei 56° C. Websky und Haussknecht gaben den Schmelzpunkt der Brassidinsäure zu 60° C. an.

Das Bleisalz der Brassidinsäure ist äusserst schwer löslich in warmem Aether.

Versuche, das Traubenkernöl selbst durch salpetrige Säure in eine feste Modification zu verwandeln, gelangen nicht; das Oel wurde nur dickflüssig und trübe.

Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Erucasäure. Zur Aufklärung der Constitution der Erucasäure schien mir ein Schmelzversuch mit Kalihydrat von besonderem Interesse zu sein; ein solcher war von Otto mit negativem Erfolg angestellt worden.

75 Gr. Erucasäure (Schmelzpunkt 33° C.) wurden in das Kalisalz übergeführt und mit 180 Gr. Kalihydrat und etwas Wasser geschmolzen. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, die Seife mit Kochsalz abgeschieden, mit Salzsäure zersetzt, die feste fette Säure abgehoben, mit Wasser umgeschmolzen, in heissem Alkohol gelöst und mehrmals umkrystallisirt.

Bei raschem Auskrystallisiren erhält man Nadeln, die sternförmig, büschel- oder baumförmig gruppirt sind, bei langsamem Auskrystallisiren dünne Krystallplättchen mit ziemlich gut ausgebildeten Flächen und Kanten.

Die Säure schmilzt bei 73° C.

Vier Verbrennungen gaben im Mittel 77,0% C und 12,6% H. Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, verlangt 76,9% C und 12,8% H.

Zwei Baryumbestimmungen ergaben 17,8 und 17,9% Ba, arachinsaurer Baryt verlangt 18,0% Ba.

Gössmann's Arachinsäure schmilzt bei 75° C.

Es wurden 37 Gr. reine farblose Säure und 4,5 Gr. unreine ge-

färbte erhalten, zusammen 41,5 Gr.; theoretisch sollen aus 75 Gr. Erucasäure 69,2 Gr. Arachinsäure entstehen.

Um die flüchtige Säure zu gewinnen, wurden die Flüssigkeiten, in denen sie enthalten sein konnte, mit Salzsäure angesäuert und destillirt. Das Destillat wurde mit Barythydrat neutralisirt, zur Trockne abgedampft und mit heissem Alkohol ausgezogen; die Menge des ausgezogenen Barytsalzes war eine so geringe, dass es nicht möglich war, die Natur der Säure festzustellen; das in Alkohol Unlösliche bestand aus Chlorbaryum.

Theoretisch hätten aus 75 Gr. Erucasäure 13,3 Gr. Essigsäure entstehen sollen.

Um die Natur der flüchtigen Säure festzustellen, wurde noch ein zweiter Schmelzversuch vorgenommen.

98 Gr. Erucasäure wurden in das Kalisalz übergeführt und mit 200 Gr. Kalihydrat und etwas Wasser mit der grössten Vorsicht erhitzt, so lange, als es gerathen schien, ohne dass organische Substanz zerstört wurde.

Die Schmelze wurde wie bei dem ersten Schmelzversuch behandelt, nur wurde die Anwendung von Kochsalz unterlassen und anstatt Salzsäure Schwefelsäure genommen. Die Flüssigkeiten, in denen die flüchtige Säure enthalten sein konnte, wurden destillirt. Das Destillat wurde von 36 CC. Normalkalilösung neutralisirt, was 2,2 Gr. Essigsäure entsprechen würde; theoretisch sollten aus 98 Gr. Erucasäure 17,4 Gr. Essigsäure entstehen.

Das Kalisalz wurde nach dem Einengen mit Silberlösung gefällt und der Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt; das Silbersalz gab 64,1 % Ag; essigsaures Silber verlangt 64,6 % Ag.

Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ zerfällt also beim Schmelzen mit Kalihydrat in Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ und Essigsäure $C_2H_4O_2$.

Es ist bemerkenswerth, dass die Erucasäure durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat in zwei unsymmetrische Bruchstücke zerfällt, während die von der Erucasäure sich ableitende Behenolsäure durch Salpetersäure in zwei gleiche Hälften mit je 11 Kohlenstoffatomen gespalten wird; ähnliches findet bei der Oelsäure statt; bei der von der letzteren sich ableitenden Stearolsäure wurde von Overbeck eine Spaltung mit Salpetersäure, von Marasse eine mit schmelzendem Kalihydrat ausgeführt; bei ersterer Spaltung ergaben sich zwei gleiche Bruchstücke mit je 9 Kohlenstoffatomen; bei letzterer 2 Bruchstücke, das eine mit 16, das andere mit 2 Kohlenstoffatomen; bei stärkerem Erhitzen zerfällt das Bruchstück mit 16 Kohlenstoffatomen in zwei weitere mit 14 und 2 Kohlenstoffatomen.

Die Spaltungen, die von schmelzendem Kalihydrat und von Salpetersäure hervorgebracht werden, erfolgen an ganz verschiedenen Stellen des Molecüls.

Die Traubenkerne finden in der Praxis des Weinbaubetriebes in der Regel keine Verwerthung, eine technische Verarbeitung derselben auf Oel, das ein gutes Speiseöl sein soll und auf Gerbsäure, von der sie 5—6 % enthalten, würde sich vielleicht verlohnen. Die Gerbsäure der Traubenkerne findet in Verbindung mit Hausenblase Verwendung als treffliches Schönungsmittel für Weine, besonders für feinere Weine, bei welchen gewöhnliche Gerbsäure nicht verwendet werden kann.

---

132. F. Muck: Ueber eine neue Bildungsweise der Trithionsäure.

(Eingegangen am 9. Mai.)

In Heft II. 1869 der Sitzungsberichte der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde sprach ich bei Gelegenheit der ersten Mittheilung meiner Versuche über Mangansulfid die Vermuthung aus, dass das Auftreten von Schwefelwasserstoff bei Einwirkung von Ammoniumsulfat auf Mangansulfid durch Bildung eines „Manganammoniumsulfats" vielleicht bedingt sei, etwa in folgender Weise:

$$SO_4\left(\begin{matrix}Mn\\NH_2\\NH_4\end{matrix}\middle|\begin{matrix}S\\H_2\end{matrix}\right.$$

Damals hatte ich der gleichzeitigen Entwickelung von Ammoniak keine wesentliche Bedeutung beilegen zu müssen geglaubt, da eine Lösung von Ammoniumsulfat beim Kochen für sich schon Ammoniak entwickelt. Die weitere Untersuchung ergab aber, dass die Einwirkung schon in der Kälte leicht stattfindet und die resultirende Lösung:

1) nicht mehr lediglich Sulfat, sondern noch eine andere Säure des Schwefels,
2) Mangan und freies Ammoniak in erheblicher Menge enthält, und
3) in Berührung mit Mangansulfid, aber nicht ohne dieses, Schwefelwasserstoff und Ammoniak entwickelt, aber *nota bene* kein Ammoniumsulfid enthält.

Die Farbe des rein fleischrothen Mangansulfids geht in eine grauviolette über, und der so gefärbte Körper löst sich in kalter Essigsäure unter Hinterlassung eines schwärzlichen Rückstandes (ein Manganoxyd?), auf welchen ich zurückkommen werde.

Die Lösung giebt die allen Polythionsäuren gemeinsam zukommenden Reactionen, d. h. sie reducirt Chamäleon (unter Ausscheidung von Superoxyd) in beträchtlichem Maasse, fällt aus Kupfersalzen erst nach längerem Kochen Schwefelkupfer, zeigt aber nicht das charakteristische Verhalten der Hyposulfite gegen Kupfersalze beim Kochen und wenn jene in grossem Ueberschuss vorhanden.

Salzsäure und Schwefelsäure bleiben in der Kälte ohne Einwirkung, aber beim Kochen damit entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff, und erst nach längerem Kochen scheidet sich Schwefel (gelber) aus. Die Schwefelwasserstoff-Entwickelung, ferner die schwierig und langsam erfolgende Schwefelausscheidung schliessen gleichfalls die unterschweflige Säure — wenigstens die Präexistenz derselben — aus. (Kessler beobachtete bei Einwirkung von Mineralsäuren auf trithionsaure Salze (feste) gleichfalls Schwefelabscheidung und Entwickelung von Schwefelwasserstoff). Folgende Reactionen noch sprechen dafür, dass die gebildete Polythionsäure Trithionsäure ist:

Quecksilberoxydulnitrat — wenig —: bleibend schwarzer Niederschlag.

Quecksilberoxydulnitrat — viel —: schwarzer Niederschlag, nach kurzer Zeit rein weiss werdend.

Quecksilbercyanid: anfangs kein Niederschlag, dann ein Gemenge von einem schwarzen und gelben.

Silbernitrat: weisser Niederschlag, welcher rasch gelb, dann schwarz wird.

Die Indifferenz der Lösung gegen Säuren in der Kälte gab mir Hoffnung, mittelst Chamäleon die Trithionsäure zu Schwefelsäure oxydiren, und so aus dem verbrauchten Permanganat die Menge der vorhandenen Trithionsäure berechnen und solche bei gleichzeitiger Bestimmung allen in der Flüssigkeit enthaltenen Schwefels auch quantitativ constatiren zu können.

Gleiche Volumina einer Lösung, die durch längeres Digeriren von Mangansulfid mit Ammoniumsulfat erhalten war, enthielten:

genau äquivalente Mengen	Mangan	= 0.6855 Grm.	Diese Zahlen sind die Mittel aus mehreren sehr gut übereinstimmend erhaltenen.
	$(NH_4)_2O$	= 0.6445 „	
(Gesammtmenge)	Schwefel	= 5.3220 „	
(dem verbrauchten Permanganat entsprechend)	Sauerstoff	= 0.0254 „	Der Mangan war als Pyrophosphat (Gibbs), das Ammoniak mit titrirter Säure bestimmt worden.

Die kleine Menge zur Oxydation der Thionsäure verbrauchten Sauerstoffs zeigt, das relativ sehr wenig Trithionsäure gebildet war, trotz Anwendung vielen Schwefelmangans. Die Fehler, mit welchen eine Schwefelbestimmung bei so grossen Mengen Baryumsulfates behaftet ist, müssen darauf verzichten lassen, auf diesem Wege die erzeugte Thionsäure als gerade Trithionsäure quantitativ zu constatiren.

Eine Isolirung von trithionsaurem Salz durch fractionirte Krystallisation ist schon wegen der überaus grossen Leichtigkeit, mit welcher Trithionate unter Schwefelabscheidung in Sulfate übergehen, wohl

kaum je zu erhoffen. Aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung krystallisirt zunächst das rötbliche Doppelsulfat

$$\left.\begin{matrix}Mn\\(NH_4)_2\end{matrix}\right\}2\,SO_4$$

(unter Schwefelabscheidung), dann Ammoniumsulfat aus.

Die Bildung der Trithionsäure durch die angeführten Reactionen als genügend bewiesen angenommen, sind bei Erklärung des stattfindenden Vorganges — wie ich es mit empirischen Formeln einstweilen versuche — folgende Fragepunkte zunächst in's Auge zu fassen:

I. Wie ist die Entwickelung von Ammoniumsulfid resp. von Schwefelwasserstoff und Ammoniak zu erklären?

II. Wie die Entwickelung von Ammoniumsulfid-Dämpfen, während die Flüssigkeit selbst keine Spur davon enthält?

III. Wie die frappante Graufärbung des Schwefelmangans?

IV. Entsteht das Trithionat des Mangans oder des Ammoniums, oder Beider?

Wenn auch Mangan aus Lösungen, welche sehr viel Ammoniaksalze enthalten, nicht allein durch Ammoniak nicht, sondern auch unter Umständen durch Schwefelammonium schwierig gefällt wird, so ist doch die Annahme bedenklich, dass Mangansulfid sich in Ammoniumsulfat unter Bildung von Mangansulfat und Ammoniumsulfid $\left(\begin{matrix}Mn\\SO_4\end{matrix}\middle|\begin{matrix}S\\(NH_4)_2\end{matrix}\right)$ löse.

Da nun nachweislich nur bei Gegenwart von Mangansulfid aus der Flüssigkeit Ammoniumsulfid abdunstet, aber nicht darin vorhanden ist, so muss aus einem Theil, wenigstens des gelösten Mangans Mangansulfid regenerirt werden, und mit dem Auftreten von Ammoniumsulfid die Bildung von Trithionat und freiem Ammoniak in nächstem Zusammenhang stehen. Mangansulfat endlich kann lediglich sekundäres Erzeugniss sein.

Ammoniumtrithionat, Ammoniak und Manganoxydul (welches wahrscheinlich die Bildung des erwähnten grauvioletten Körpers bedingt) bilden sich vielleicht in folgender Weise:

$$\begin{matrix}S & Mn\\(NH_4)_2\,SO_3 & O\\SO_3 & O(NH_4)_2\end{matrix}$$

1 Mol. trithionsaures Ammonium aber enthält die Elemente von 2 Mol. SO_3 und 1 Mol. $(NH_4)_2S$: $\begin{matrix}SO_3\\SO_3\end{matrix}\middle|\begin{matrix}(NH_4)_2\\S\end{matrix}$, ebenso wie 1 Mol. Mangantrithionat die Elemente von 2 Mol. SO_3 und 1 Mol. MnS:

$$\begin{matrix}SO_3 & Mn\\SO_3 & S\end{matrix}$$

Durch diese Betrachtungsweise findet also die Bildung von trithionsaurem Salz, sowie auch das Auftreten von Schwefelwasserstoff

und Ammoniak, ferner auch die Entwickelung von Ammoniumsulfid bei Gegenwart von Mangansulfid eine mögliche Deutung.

Die Thatsache, dass äquivalente Mengen Ammoniak und Mangan in Lösung sich befinden, schliesst die Annahme aus, dass Mangantrithionat in der gleichen Weise gebildet wird, wie das Ammoniumsalz, da in solchem Falle die doppelte Menge freien Ammoniaks auftreten müsste, nämlich:

$$\begin{array}{r|l} MnS & \\ \hline SO_3 & O(NH_4)_2 \\ SO_3 & O(NH_4)_2. \end{array}$$

Es scheint also in der That, dass das Mangantrithionat durch Austausch von Mn gegen $(NH_4)_2$, resp. MnS gegen $(NH_4)_2S$ in oben angedeuteter Weise gebildet wird, nämlich:

$$\begin{array}{r|l} SO_3 & (NH_4)_2 \\ SO_3 & S \\ \hline MnS & \end{array}.$$

Abgesehen von der Schwierigkeit, oder sogar sehr zweifelhaften Möglichkeit, das Eingangs erwähnte Manganammoniumsalz zu isoliren, ist die Annahme eines solchen zur Erklärung der stattfindenden Vorgänge meines Erachtens gar nicht nothwendig. Zusätzlich bemerke ich, dass bei Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf Mangansulfid kein Ammoniumsulfid gebildet wird. Die dabei entstehende goldgelbe Flüssigkeit enthält wahrscheinlich ebenfalls eine Polythionsäure, und giebt höchst eigenthümliche Reactionen, über welche ich mir spätere Mittheilung vorbehalte.

---

133. A. Bauer: Ueber einige Legirungen.

(Aus den Sitzungs-Ber. der k. k. Akademie zu Wien; eingesandt vom Verf.)

Wie ich vor kurzem*) mitgetheilt habe, geht das Blei mit dem Platin eine bestimmte chemische Verbindung ein, welche nach der Formel Pt Pb zusammengesetzt ist.

Diese Verbindung kann leicht in grösserer Menge und unter Vermeidung der gleichzeitigen Bildung von fein vertheiltem Platin (auf die ich in meiner früheren Abhandlung aufmerksam gemacht habe, und welche hauptsächlich die Ursache war, dass man nur geringe Mengen der reinen Verbindung, Bleiplatin, darstellen konnte) bereitet werden, wenn man folgendermassen verfährt:

Man schmilzt das Platin mit einem kleinen Ueberschuss von Blei unter einer Decke von Boraxglas zusammen, was leicht und unter lebhafter Feuererscheinung erfolgt, lässt hierauf den Tiegel mit dem Metallgemisch sehr langsam, etwa durch Umgeben des Tiegels mit heisser

*) Diese Berichte III, 886.

Asche, erkalten, schlägt ihn dann entzwei und erhält nun die Metallverbindung in Form einer sehr schön krystallinischen und vollkommen wismuthähnlichen röthlichen Masse, welche sich leicht pulvern lässt und durch Behandlung mit Essigsäure bei Luftzutritt von dem kleinen Bleiüberschusse sehr rasch befreit werden kann.

Die Dichte dieses Productes wurde, in naher Uebereinstimmung mit den früheren Beobachtungen zu 15.736 bestimmt und zu 14.89 berechnet*), woraus hervorgeht, dass bei der Bildung des Bleiplatins eine Contraction stattfindet.

Wird das Bleiplatin mit einem solchen Ueberschuss von Blei zusammengeschmolzen, dass eine Legirung entsteht, welche auf ein Atom Platin zwei Atome Blei enthält, so ändert sich das Ansehen derselben wenig; dagegen erscheint es weiss und erhält ein mehr klein krystallinisches Gefüge beim Schmelzen mit einem Platinüberschuss.

Gestützt auf die bei der Einwirkung des Bleies auf Platin gewonnenen Resultate habe ich auch das Verhalten einiger anderer Metalle gegen Blei näher studirt und werde die hierbei beobachteten Thatsachen in Folgendem mittheilen:

Blei und Quecksilber.

Zwei Gewichtstheile Blei wurden geschmolzen, hierauf vorsichtig mit einem Gewichtstheile Quecksilber gemengt und das entstandene Amalgam so lange der Einwirkung von Essigsäure und Kohlensäure ausgesetzt, als Bleiweiss und essigsaures Bleioxyd gebildet wurden. Der hierbei unverändert gebliebene Theil des Amalgams wurde nun von Hrn. H. Wieser analysirt, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

I. 0.8705 Grm. Substanz geben 0.5214 Grm. schwefelsaures Blei und 0.5962 Grm. Quecksilbersulfid, entsprechend 0.3562 Grm. Blei und 0.5139 Grm. Quecksilber.

II. 0.9701 Grm. Substanz lieferten 0.5796 Grm. schwefelsaures Blei oder 0.3959 Grm. Blei und 0.6662 Grm. Quecksilbersulfid, entsprechend 0.5742 Grm. Quecksilber.

100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.		
Blei	40.91	40.82	Pb_2	40.82
Quecksilber .	59.04	59.20	Hg_3	59.17
	99.95	100.01		99.99

Die durch die Analyse ermittelten Zahlen stimmen sehr nahe mit den für die Formel Hg_3Pb_2 berechneten überein, wobei zu bemerken

*) Nach der Formel: $\frac{100}{\frac{A}{S}+\frac{A^1}{S^1}}$ wobei S und S^1 die specifischen Gewichte der betreffenden Metalle, und A und A^1 den Procentgehalt in der Verbindung bedeuten.

ist, dass das nach den bisher bekannten Methoden dargestellte feste und krystallisirte Bleiamalgam auf zwei Theile Blei drei Theile Quecksilber enthält, also, mit Rücksicht auf die Atomgewichte beider Metalle wohl dieselbe Zusammensetzung hat, wie das von mir dargestellte Amalgam.

Das letztere ist fest, krystallinisch, körnig, weiss, ändert beim Aufbewahren an der Luft stellenweise seine Farbe ins bläulichgelbe und zeigt bei 17° C. eine Dichte von 12.49. Für ein Amalgam von der Formel $Hg_3 Pb_2$ berechnet sich die Dichte nach der oben mitgetheilten Formel zu 12.6085 (wobei das specifische Gewicht des Quecksilbers zu 13.557 angenommen wurde.) Hieraus ergiebt sich, dass bei Bildung dieses Amalgams keine Verdichtung der Masse stattgefunden hat, was mit den Beobachtungen von Kupffer über die Bleiamalgame nicht übereinstimmt, dagegen mit einer von Crookewitt*) über das aus gleichen Atomen Blei und Quecksilber bestehende Amalgam gemachten Mittheilung im Einklange ist.

Blei und Palladium.

Ein Theil granulirtes Blei wurde mit etwas mehr als einem Theil Palladiumblech in einem Porzellantiegel zum Glühen erhitzt, wobei die beiden Metalle rasch und leicht, unter sehr lebhafter Feuererscheinung zusammenschmolzen und nach dem Erkalten eine schöne, krystallinische, spröde und grauweisse Legirung lieferten, die in grobe Stücke zerbrochen und hierauf der Einwirkung der Essigsäure und Kohlensäure in der früher angegebenen Weise ausgesetzt wurde. Dieselbe änderte sich hierbei stark unter Bildung von essigsaurem Blei und Bleiweiss, wurde wiederholt mit verdünnter Essigsäure gewaschen, fein gepulvert, neuerdings der Einwirkung der genannten Agentien ausgesetzt und diese endlich unterbrochen, als man beobachtete, dass auch das Palladium auf diese Weise angegriffen wurde und beim Waschen mit Essigsäure theilweise in Lösung ging.**) Uebrigens, blieb von diesem Augenblicke an auch die Zusammensetzung der Legirung eine constante, wie die eben unten angeführten Analysen zeigen, die mit Substanzen ausgeführt wurden, die der genannten Einwirkung verschieden lang ausgesetzt waren.

Die Analysen selbst wurden von Hrn. J. Stingl in der Weise vorgenommen, dass man das Blei durch Fällung mit verdünnter Schwefelsäure von Palladium trennte, wobei man einen Ueberschuss des Fällungsmittels anwenden muss, um die Bildung und Abscheidung

*) Annalen der Chemie. Bd. 68, pag. 290.

**) Palladiumoxydul, durch Fällung der salpetersauren Lösung des Metalles mit kohlensaurem Natron erhalten, ist, wie ich mich überzeugte, in verdünnter Essigsäure leicht löslich. Diese Lösung wird bei längerem Kochen theilweise reducirt und metallisches Palladium abgeschieden.

von basisch schwefelsaurem Palladiumoxydul zu verhindern. Der entstandene Blei-Niederschlag muss bis zur völligen Befreiung von Palladium mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und zuletzt diese durch verdünnten Weingeist verdrängt werden.

Die weingeisthaltigen Waschwässer sind zu entfernen, da die Palladiumlösung bekanntlich durch Alkohol rasch reducirt wird.

Das Palladium selbst wurde aus der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit nach Neutralisation mittelst Sodalösung durch Quecksilbercyanid gefällt und schliesslich als Palladium gewogen.

Diese Methode giebt, wie wir uns durch qualitative Untersuchung des entstandenen Niederschlages überzeugten, wenn man vorsichtig arbeitet, recht befriedigende Resultate.

Die Analysen ergeben folgende Resultate:

I. 0.5682 Grm. Substanz gaben 0.334 Grm. schwefelsaures Blei, entsprechend 0.2281 Grm. Blei und 0.3415 Grm. Palladium.

II. 0.7977 Grm. der Legirung ergaben 0.4594 Grm. schwefelsaures Blei oder 0.3138 Blei und 0.484 Grm. Palladium.

III. 0.7610 Grm. der Substanz lieferten 0.4348 Grm. schwefelsaures Blei oder 0.29704 Blei und 0.4647 Grm. Palladium.

100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden			Berechnet	
	I.	II.	III.		
Palladium .	60.11	60.67	61.06	Pd_3	60.79
Blei . . .	40.07	39.33	39.03	Pb	39.20
	100.18	100.00	100.09		99.99

Die gefundenen Zahlen stimmen somit sehr nahe mit den für die Formel Pd_3Pb berechneten überein, und ich halte daher diese Legirung für eine bestimmte, aus einem Atom Blei und drei Atomen Palladium bestehende, Verbindung. Dieselbe stellt ein krystallinisches, stahlgraues Pulver dar, ist schwer schmelzbar und zeigt ein spezifisches Gewicht von 11.255*). Für die Verbindung Pd_3Pb berechnet sich dasselbe zu 11.65. Als negative Elektrode für eine Batterie von sechs Bunsen'schen Elementen angewendet, nimmt diese Verbindung, wenigstens unter den Umständen, wie ich bisher den Versuch angestellt habe, keinen Wasserstoff an, während reines Palladium unter denselben Umständen eine bedeutende Occlusion von Wasserstoff zeigte.

Blei und Gold. Blei und Silber.

1.5 Theile Gold wurden mit 11 Theilen Blei, und 10 Theile Silber mit 7 Theilen Blei durch Zusammenschmelzen legirt, die entstandenen

*) Es muss hierbei bemerkt werden, dass zu dieser Dichtebestimmung nur eine sehr geringe Menge Substanz verwendet werden konnte.

Legirungen zu sehr dünnem Blech ausgewalzt und dieses der Einwirkung von Essigsäure, Kohlensäure und Luft ausgesetzt.

In beiden Fällen wurde eine starke Bleiweissbildung beobachtet und dieses Salz durch wiederholte Behandlung mit ganz verdünnter Essigsäure entfernt. Der hierbei schliesslich bleibende Rückstand war edoch im ersten Falle nahezu reines Gold und im zweiten Falle nahe reines Silber, und zwar erschien das Metall jedesmal in Form einer pulverigen Masse, welche einem Aggregat von Krystallen täuschend ähnlich sah. Eine Verbindung der genannten Metalle, Gold und Silber, mit dem Blei, konnte daher nach dem eingeschlagenen Verfahren, trotz öfterem Wiederholen des Experimentes, nicht erhalten werden.

Zink und Kupfer.

Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir auch zu bemerken, dass, wie mir Hr. Regierungsrath A. von Löwe mittheilt, vor etwa 30 Jahren eine Partie schön krystallisirtes Messing an das hiesige Münzprobiramt eingesendet wurde, welches sich angeblich in einer Fabrik zufällig gebildet hatte. Dieses Messing wurde damals von Hrn. Franz Hoffmann analysirt, wobei sich folgende Resultate ergaben: 1.16 Grm. Substanz gaben 1.08 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 0.862 Grm. Kupfer und 0.367 Grm. Zinkoxyd, entsprechend 0.294 Grm. Zink.

100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden		Berechnet
Kupfer . . .	74.31	Cu_3	74.513
Zink	25.34	Zn	25.487
	99.65		100.000

Es kann demnach wohl angenommen werden, dass jenes Messing ebenfalls eine bestimmte, nach der Formel Cu_3Zn zusammengesetzte, chemische Verbindung war.

Croockewit*) hat allerdings schon vor vielen Jahren mehrere Legirungen des Zinkes mit Kupfer studirt, welche nach bestimmten chemischen Formeln zusammengesetzt waren, und die er desshalb auch für chemische Verbindungen hielt, allein keine der von ihm dargestellten Verbindungen hatte die oben angegebene Zusammensetzung.

*) Ann. Chem. Pharm. LXVIII. S. 292.

134. Joh. Stingl: Gesteinsanalysen. II.

(Aus den Sitzungs-Ber. der K. K. Akademie zu Wien; eingesandt vom Verf.)

Vor einiger Zeit hat Prof. A. Bauer die Resultate der Analysen von mehreren Gesteinen und Quellabsätzen mitgetheilt*), die sämmtlich aus dem Teplitzer Thermalgebiete stammen.

Die in Folgendem mitgetheilten Analysen beziehen sich auf Gesteine aus derselben Gegend, und wurden mir — wie auch die früheren — von Hrn. Heinrich Wolf, Geologen der geologischen Reichsanstalt, übergeben.

In Betreff der Methoden der Analyse und anderer Details verweise ich auf die oben angeführte Abhandlung, auf welche sich auch die fortlaufende Numerirung der Analysen bezieht.

Nr. 12.

Analyse eines Quarzporphyrs.

Dieser Quarzporphyr stammt vom Sanbach bei dem Bahnhofe in Teplitz und besitzt ein specifisches Gewicht von 2.567.

3.1246 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 2.3582 Grm. Kieselsäure, dann 0.5912 Grm. Eisenoxyd und Thonerde, worin 0.1208 Grm. Eisenoxyd gefunden wurden, ferner 0.0552 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0.01989 Grm. Magnesia, dann 0.0298 Grm. Kalk.

2.976 Grm. Substanz gaben 0.1163 Grm. Chloralkalien, woraus 0.1166 Grm. Platin, entsprechend 0.0877 Grm. Chlorkalium oder 0.0553 Grm. Kaliumoxyd und 0.0286 Grm. Chlornatrium, entsprechend 0.01515 Grm. Natriumoxyd erhalten wurden.

Eine directe Wasserbestimmung ergab in 1.6752 Grm. Substanz 0.024 Grm. Wasser.

100 Theile des Minerals enthalten demnach:

Kieselsäure	75.47	Theile,
Thonerde	15.07	„
Eisenoxyd	3.86	„
Magnesia	0.63	„
Kalk	0.95	„
Kali	1.85	„
Natron	0.51	„
Wasser	1.43	„
	99.77	Theile.

Nr. 13.

Analyse eines ocherigen Ueberzuges.

Dieser ocherige Ueberzug stammt aus dem Quellenstollen der

*) Sitzungsberichte d. Kais. Akademie der Wissenschaften LXI. Bd. II. Abth., Mai-Heft 1870.

Hügelquelle des Neubades in Schönau bei Teplitz und sitzt auf Kalkspath auf, der auf Pläner abgelagert ist. Das specifische Gewicht beträgt 2.73.

2.6166 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz lieferten 0.2889 Grm. in Salzsäure unlöslichen Rückstand, bestehend aus 0.2472 Grm. Kieselsäure, 0.0278 Grm. Thonerde, 0.0112 Grm. Eisenoxyd. Die salzsaure Lösung gab 0.0588 Grm. Eisenoxyd, 0.1399 Grm. Manganoxyduloxyd, 1.1455 Grm. Kalk.

1.8958 Grm. der trockenen Substanz gaben 0.6605 Grm. Kohlensäure; 1.4375 Grm. Substanz lieferten 0.0448 Grm. Wasser.

100 Theile des ocherigen Ueberzuges enthalten:

Eisenoxyd	2.24 Theile	in Salzsäure löslich: 88.96 Theile,
Manganoxydul	5.34 „	
Kalk	43.77 „	
Kohlensäure	34.84 „	
Wasser	3.11 „	
Kieselsäure	9.44 „	in Salzsäure unlöslich: 11.04 Theile,
Thonerde	1.06 „	
Eisenoxyd	0.42 „	
Kalk und Alkalien	Spuren	
	100.22 Theile.	

Nr. 14.

Analyse eines ocherigen Ueberzuges.

Dieser ocherige Ueberzug stammt aus der Steinbad-Quelle in Teplitz, ist dunkel braunroth gefärbt und sitzt auf hornsteinartigem Planer.

1.8296 Grm der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben, mit Salzsäure digerirt, 1.2834 Grm. unlöslichen Rückstand, bestehend aus 1.2004 Grm. Kieselsäure, 0.0582 Grm. Thonerde und 0.0238 Grm. Eisenoxyd. Die salzsaure Lösung lieferte 0.3704 Grm. Eisenoxyd, 0,0249 Grm. Schwefelmangan, entsprechend 0.02795 Grm. Manganoxyduloxyd.

0.7935 Grm. Substanz gaben 0.0565 Grm. Wasser.

1.351 Grm. Substanz enthielten 0.0115 Grm. Kohlensäure.

100 Theile des ocherigen Ueberzuges enthalten demnach:

Eisenoxyd	20.20 Theile	in Salzsäure lösliche Theile: 29.86.
Manganoxyduloxyd	1.52 „	
Kohlensäure	0.85 „	
Wasser	7.12 „	
Kalk	Spuren	
Kieselsäure	65.61 „	in Salzsäure unlösliche Theile: 70.14,
Thonerde	3.18 „	
Eisenoxyd	1.30 „	
Alkalien	Spuren	
	99.78 Theile.	

Nr. 15.

Analyse eines Kalksinters.

Dieser Kalksinter stammt von der Hügelquelle des Neubades in Schönau und besitzt ein specifisches Gewicht von 2.698.

1.1898 Grm. Substanz wurden mit Salzsäure digerirt und ergaben 0.0026 Grm. in Salzsäure unlöslichen Rückstand, der Hauptmasse nach Quarzsand, 0.6246 Grm. Kalk, 0.0327 Grm. Eisenoxyd und Thonerde, worin 0.0297 Grm. Eisenoxyd.

1.5112 Grm. Substanz lieferten 0.0604 Grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 0.0263 Grm. Natron.

3.4467 Grm. Sunstanz gaben ferner 1.4304 Grm. Kohlensäure; 2.1345 Grm. Substanz enthielten 0.0277 Grm. Wasser.

100 Theile des Kalksinters enthalten:

Kieselsäure	0.16	Theile,
Kohlensäure	41.50	„
Kalk	52.50	„
Eisenoxyd	2.49	„
Thonerde	0.25	„
Natron	1.75	„
Wasser	1.29	„
Lithion	Spuren	
Magnesia	Spuren	
	99.94	Theile.

Diese Arbeit wurde im Laboratorium des Prof. A. Bauer am K. K. polytechnischen Institute ausgeführt.

Zusammenstellung der Resultate.

	Quarzporphyr	ocheriger Ueberzug				Kalksinter	
Nummer	12	13		14		15	
		löslich	unlösl.	löslich	unlösl.	löslich	unlösl.
Dichte	2.56	2.73		—		2.698	
Kieselsäure	75.47	—	9.44	—	65.61	—	0.16
Kohlensäure	—	34.84	—	0.85	—	41.50	—
Thonerde	15.07	—	1.06	—	3.18	0.25	—
Eisenoxyd	3.86	2.24	0.42	20.20	1.30	2.49	—
Manganoxyduloxyd	—	5.34	—	1.52	—	—	—
Kalk	0.95	43.77	Spur	Spur	—	52.50	—
Magnesia	0.63	—	—	—	—	Spur	—
Kali	1.85	—	Spur	Spur	Spur	—	—
Natron	0.51	—				1.75	—
Lithion	—	—	—	—	—	Spur	—
Wasser	1.43	3.11	—	7.12	—	1.29	—
Summe	99.77	100.22		99.78		99.94	

135. K. Vierordt: Zur quantitativen Spectralanalyse.

(Antwort an Hrn. Prof. Preyer; eingegangen am 18. Mai.)

In meinem in der Gesellschaft unlänget gehaltenen Vortrag über die Anwendung der Spectralanalyse zur quantitativen Bestimmung von Farbstoffen verfehlte ich nicht, die von Hrn. Prof. Preyer angewandte und vor 5 Jahren in Liebig's Annalen beschriebene Methode zur Bestimmung des Blutfarbstoffes mittelst des Spetralapparates gebührend zu erwähnen, wie Hr. Preyer von seinem Collegen, Hrn. Prof. Geuther, der in jener Sitzung anwesend war, erfahren kann. In dem kurzen Resumé, das ich über meinen Vortrag in dieser Zeitschrift gab, habe ich mich auf das Wesentlichste beschränkt. Unsere beiderseitigen Verfahrungsweisen haben nur das mit einander gemein, dass sie den Spectralapparat zu Hülfe nehmen; die denselben zu Grunde liegenden Principien und Technicismen sind aber, wie ich nicht näher auseinanderzusetzen brauche, durchaus verschieden.

Tübingen, 11. Mai 1871.

---

136. Adolf Baeyer: Ueber das Gallein.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Erhitzt man Pyrogallussäure mit Phtalsäure, oder besser mit Phtalsäureanhydrid, so färbt sich die anfangs farblose Flüssigkeit roth und wird nach kurzer Zeit beinahe undurchsichtig. Die Schmelze löst sich in heissem Wasser zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten kleine, körnige Krystalle eines neuen Farbstoffes, den ich Gallein nennen will, absetzt. Zur Darstellung im grösseren Massstabe hat es sich zweckmässig gezeigt, 1 Th. Phtalsäureanhydrid mit 2 Th. Pyrogallussäure einige Stunden auf 190—200° bis zum Dickwerden der Masse zu erhitzen. Man löst die Schmelze dann in heissem Alkohol, filtrirt und verdünnt mit Wasser, wobei sich ein sehr reichlicher, aus beinahe reinem Gallein bestehender Niederschlag abscheidet, der nur noch einmal aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt zu werden braucht. Der ganze Vorgang hat im Aeussern die grösste Aehnlichkeit mit der Bildung des Anilinroths.

Das Gallein ist in auffallendem Lichte braunroth, in durchfallendem blau, beim Eintrocknen einer Lösung zeigt es einen grüngelben Metallglanz. Beim Erhitzen verkohlt es ohne begleitende Erscheinungen, in heissem Wasser ist es mit rother Farbe schwer, in kaltem beinahe unlöslich, in Alkohol leicht mit dunkelrother Farbe; in Aether ist es schwer löslich, ohne demselben eine Färbung zu ertheilen. Kalilauge löst es zu einer prachtvoll blauen Flüssigkeit, die nach einiger Zeit missfarbig wird, Ammoniak mit violetter Farbe. Mit Thonerde und Eisenoxyd gebeiztes Zeug färbt sich damit ähnlich wie mit Roth-

holz, nur etwas blauer, an. Die Farben stehen in der Mitte zwischen denen des Rothholzes und Blauholzes, in Beständigkeit und Schönheit gleichen sie aber ersteren mehr. Vergleicht man nun die Eigenschaften des Galleins mit denen des Hämateins, so zeigt sich die grösste Uebereinstimmung. Beide verkohlen ohne Sublimat, beide lösen sich in Kalilauge mit blauer, bald schmutzig werdender Farbe, in Ammoniak mit violetter. Gallein wird auf synthetischem Wege aus Pyrogallussäure erhalten, Hämatein giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat nach Franz Reim *) Pyrogallussäure. Wie das Hämatein endlich durch Reduktionsmittel in Hämatoxylin übergeführt wird, welches durch Oxydationsmittel von Neuem Hämatein giebt, so verwandelt sich auch das Gallein in einer sauren Reduktionsflüssigkeit in das farblose Gallin, einen schön krystallisirenden Körper, der mit Ammoniak übergossen, in Gallein übergeht.

Ueber die Formel des Galleins will ich mich erst in der nächsten Mittheilung mit grösserer Bestimmtheit aussprechen, hier will ich nur angeben, dass es etwas weniger Wasserstoff als das Hämatein enthält. Franz Reim hat l. c für das Hämatein die Gerhardt'sche Formel $C_{16}H_{12}O_6$ bestätigt gefunden. Wenn man nach den Resultaten dieser offenbar mit grosser Sorgfalt ausgeführten Arbeit auch nicht an der Richtigkeit der procentischen Zusammensetzung dieses Körpers zweifeln kann, so scheint es mir jetzt doch wahrscheinlicher, dass seine Formel um die Hälfte vergrössert werden muss. Die Zusammensetzung $C_{24}H_{18}O_9$ entspricht nämlich der Gleichung $4\,C_6H_6O_3 - 3\,H_2O = C_{24}H_{18}O_9$, und steht mit der Beobachtung, dass beim Schmelzen mit Kali Pyrogallussäure gebildet wird, sowie mit der Entstehung des Galleins, im Einklang. Auch der Farbstoff des Rothholzes, das Brasilein, scheint eine ähnliche Formel zu besitzen, etwa $(3\,C_6H_6O_3 - 3\,H_2O) = C_{18}H_{12}O_6$, es ist indessen ebenso wie das Brasilin zu wenig untersucht, um mehr wie eine Vermuthung darüber zu äussern.

Nach alle dem ist es kaum zweifelhaft, dass das Gallein wirklich zu der Familie der Farbstoffe des Roth- und Blauholzes gehört, und dass es der erste künstlich dargestellte Farbstoff dieser Gruppe ist.

Die Natur der Reaktion, bei der das Gallein gebildet wird, muss erst durch weitere Versuche aufgeklärt werden. Bemerkenswerth ist in dieser Beziehung der Umstand, dass ausser der Phtalsäure auch Trimesin-, Pyromellith-, Prehnitsäure und Bittermandelöl beim Schmelzen mit Pyrogallussäure Gallein geben, während Terephtal-, Benzoe-, Oxal- und Bernsteinsäure ohne Wirkung sind. Jedenfalls ist hierdurch die Möglichkeit ausgeschlossen, dass die Phtalsäure mit zur Bildung des Galleins verwendet wird, und es kann daher die

*) Diese Berichte IV, 839.

Reaktion nur auf Wasserentziehung und vielleicht auf Oxydation beruhen. Andere wasserentziehende und oxydirende Mittel wie Schwefelsäure, Chlorzink, Arsensäure, Nitrobenzol gaben beim Schmelzen mit Pyrogallussäure wohl rothbraun bis schwarz aussehende farbstoffähnliche Substanzen, aber kein Gallein. Hingegen scheint die Gallerythrosäure von Wackenroder und die Blaugallussäure von Berzelius, welche durch Behandlung der Gallussäure mit Alkalien erhalten worden, nach der allerdings nur oberflächlichen Beschreibung mit dem Gallein identisch zu sein.

Die weitere Untersuchung des Galleins und die Verfolgung der beschriebenen Reaktion behalte ich mir vor.

---

137. V. v. Richter: Untersuchungen über die Constitution der Benzolderivate.

(Eingegangen am 14. Mai.)

Die Isomerieverhältnisse der Benzolderivate sind von wesentlichem Interesse für die chemische Constitutionstheorie, da aus denselben wahrscheinlich neue Gesichtspunkte über die Lagerung der Atome sich werden ableiten lassen. Obgleich in letzter Zeit Gegenstand mehrfacher Untersuchungen, sind dieselben jedoch noch lange nicht definitiv festgestellt. Unsere heutige Theorie der Benzolverbindungen beruht auf der symmetrischen Constitution des Benzols, dargestellt durch das regelmässige Sechseck; die factische Grundlage dazu besteht in der Existenz dreier isomeren Reihen für die Derivate mit zwei substituirenden Gruppen. Auf Grundlage der Sechseck-Theorie ergiebt sich nun die Aufgabe, für alle Benzolderivate (zunächst für die mit zwei Gruppen) die Stellung der Gruppen im Benzolkern nachzuweisen.

Es scheint mir, dass diese Aufgabe häufig etwas voreilig entschieden worden ist. So wird gewöhnlich angenommen, häufig sogar als bewiesen betrachtet, dass im Chinon die beiden Sauerstoffatome benachbarte Stellungen einnehmen; diese Annahme ist jedoch von C. Graebe offenbar nur aus geometrischen Rücksichten gemacht worden, — ein Beweis hierfür existirt durchaus nicht.

Als einzige Grundlage zur Bestimmung der chemischen Orte im Benzol dienen bis jetzt die drei Phtalsäuren. Um daher die Constitution der Benzolderivate zunächst mit zwei Gruppen zu bestimmen, muss man für dieselben einen directen oder indirecten Uebergang zu einer der Phtalsäuren nachweisen. Jedoch darf ein derartiger Uebergang noch nicht als entscheidend angesehen werden, da bei den mannigfaltigen Reactionen eine Umsetzung eines Körpers in den einer andern Reihe stattfinden kann. Dass derartige Umsetzungen, welche in der Fettgruppe häufiger beobachtet sind, auch in der Benzolgruppe

stattfinden, ist zunächst von Kekulé an der Metaphenolsulfosäure nachgewiesen worden. Ich werde im Folgenden zeigen, dass dieselben häufiger vorkommen, — zunächst an dem Dibrombenzol.

Ueber das Dibrombenzol. V. Meyer hat (diese Ber. III. S. 754) aus dem durch directes Bromiren von Benzol gewonnenen Dibrombenzol, welches bei 89° schmilzt, Terephtalsäure erhalten. Er schliesst daraus, dass dieses Dibrombenzol zur Parareihe gehöre. Andererseits wird das Dibrombenzol durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Bromphenol erhalten (Aug. Mayer), aus welchem Körner (Ann. Chem. Pharm. 137, S. 221) gewöhnliche Oxybenzoësäure dargestellt hat. Darnach gehörte das Dibrombenzol zur Orthoreihe. Obgleich die von V. Meyer für diese Verhältnisse gegebene Erklärung sich auf einem analogen Fall stützt, schien mir dieselbe doch für den gegebenen Fall etwas unwahrscheinlich zu sein, zumal da das entsprechende Chlorphenol, mehreren Uebergängen zu Folge, zur Reihe des Chinons gehört. Ich habe in der That gefunden, dass das Dibrombenzol einerseits zum Chinon, andererseits zur Reihe der Orthooxybenzoësäure gehört.

Bromnitrobenzol, durch Nitriren von Brombenzol erhalten und bei 125° schmelzend, wurde vermittelst Zinn und Salzsäure in Bromamidobenzol verwandelt, welches, mit Wasser überdestillirt, bei 61—62° schmolz und in Octaedern krystallisirte. Das salpetersaure Salz krystallisirt in langen, geraden Nadeln, die in warmem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Dasselbe wurde mit salpetriger Säure behandelt und die Lösung mit Bromwasser gefällt. Das erhaltene Diazoperbromid wurde mit kochendem Alkohol (98 pCt.) zersetzt. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Brei aus grossen glänzenden, zerbrechlichen Blättchen. Dieselben schmolzen bei 89° C. und zeigten ganz den Habitus des Dibrombenzols aus Benzol, welches zum Vergleiche dargestellt wurde.

Es gehört demnach das bei 89° schmelzende Dibrombenzol zur Reihe des Chinons, da das Bromnitrobenzol, aus welchem es erhalten wurde, ebenfalls aus Nitranilin entsteht (Griess, Jahrb. 1863); letzteres giebt aber nach Hofmann durch Reduction und Oxydation Chinon. Da ein solcher Uebergang vom Bromnitrobenzol zum Chinon ziemlich entfernt ist, stellte ich einen näheren dar. Das Bromnitrobenzol wurde mit Kalilauge in zugeschmolzener Röhre erhitzt und dabei Orthonitrophenol erhalten, welches aus Wasser in langen charakteristischen Nadeln krystallisirte, die bei 108° C. (anstatt 110°) schmolzen. Das Orthonitrophenol giebt aber nach Körner Amidophenol und Chinon.

Nach zwei Uebergängen gehört demnach das Dibrombenzol zur Reihe des Chinons, und nehme ich bei dem Uebergange desselben in Terephtalsäure eine Umsetzung an, über welche ich später sprechen

werde. Man sieht hieraus jedenfalls, dass ein Uebergang für die Constitution nicht entscheidend ist. Theoretisch dürfte man nur dann sicher gehen, wenn von drei isomeren Körpern drei analoge Uebergänge vorliegen. Von diesem Grundsatze ausgehend unternahm ich es, von den drei Brom- und Chlornitrobenzolen zu den entsprechenden substituirten Benzoësäuren zu gelangen, da der Zusammenhang zwischen den Benzol- und Phenolderivaten und den substituirten Toluolen und Benzoësäuren noch sehr unsicher war. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es mir hierbei eine Reaction zu finden, durch welche diese Aufgabe wesentlich gefördert wurde.

Ueber eine neue Synthese von Säuren. Es besteht diese Reaction, wie ich schon in einer vorläufigen Notiz mitgetheilt, in der Einwirkung von Cyankalium auf gewisse Nitrokörper, nach der Gleichung

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}Br\\NO^2\end{matrix}\right. + CNK = C^6H^4\left\{\begin{matrix}Br\\CN\end{matrix}\right. + KNO^2.$$

Ich erhitze die Nitrokörper mit ungefähr 2 Aeq. Cyankalium (reinem) und Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 180°—200° C. und höher, während 3—5 Stunden. Wenn die Reaction stattgefunden hat, findet sich in der Röhre kohlensaures Ammoniak sublimirt, und der dunkle Inhalt ist zu einem dicken Brei erstarrt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht viel Ammoniak. Im Inhalte lässt sich (bei stattgefundener Reaction) viel salpetrige Säure nachweisen. Derselbe wird alsdann mit Alkohol und Kalihydrat gekocht, so lange noch Ammoniak entweicht, mit Wasser versetzt, filtrirt, durch Salzsäure gefällt, in kohlensaurem Ammoniak gelöst und mit Thierkohle gekocht. Dieser Reinigungsprocess wird mehrere Male wiederholt, bis die gefällte Säure weiss ist; das kohlensaure Ammoniak lässt hierbei stets etwas braune Substanz ungelöst. Die Ausbeute an Säure ist sehr reichlich — bis zu 40 pCt. der theoretischen Menge. Es unterliegen dieser Reaction, soweit bis jetzt untersucht, zwei der drei isomeren Chlor- und Bromnitrobenzole, so wie augenscheinlich auch die sogenannten salpetrigsauren Aether, über welche später.

Die isomeren Bromnitrobenzole. Durch Nitriren von Brombenzol (bei 153—155° siedend) entstehen, wie Hübner und Alsberg gezeigt (Ann. Chem. Pharm. Bd. 156, S. 311), zwei Nitrobrombenzole; das eine, bei 125° schmelzend, wird leicht rein erhalten, das andere, aus der Mutterlauge durch Krystallisation abgeschieden, bildet längere dicke Nadeln und schmolz bei 36° und 39° C.; es gelang nicht dasselbe ganz frei von dem ersteren zu erhalten. Bei der Destillation mit Wasser geht das erstere leichter über. Das dritte Bromnitrobenzol wurde nach Griess aus dem Dinitrobenzol dargestellt. Das salpetersaure Salz des sogenannten Paranitranilins in die Diazoverbindung übergeführt, mit Bromwasser gefällt, das Perbromid

mit Alkohol zersetzt und die Masse mit Wasser destillirt, giebt bei 56° C. schmelzendes Bromnitrobenzol.

Uebergang von den Bromnitrobenzolen zu den Brombenzoësäuren. 1) Das bei 125° schmelzende Bromnitrobenzol giebt mit Cyankalium auf 180° erhitzt leicht und reichlich Orthobrombenzoësäure. Das Ammoniaksalz der rohen Säure wurde in concentrirter Lösung durch Chlorbaryum gefällt. Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure schmolz bei 152°. Aus der vom Baryumsalz abfiltrirten Lösung wurde eine geringe Menge Säure erhalten, die gegen 150° schmolz. Aus einer anderen Bereitung schmolz die Säure bei 150°; sublimirt schmolzen beide bei 153°. 0.1514 Grm. Substanz gaben 0.1423 Grm. Ag Br = 40.0 pCt. Brom; $C^7H^5BrO^2$ verlangt 39.9 pCt. Durch Schmelzen der Säure mit Kalihydrat wurde Orthooxybenzoësäure erhalten, die aus Wasser in warzigen, bei 190° schmelzenden Krusten krystallisirte.

2) Das bei 56° schmelzende Bromnitrobenzol aus Dinitrobenzol giebt ebenfalls mit Cyankalium leicht eine Bromsäure. Das Ammoniaksalz der rohen Säure wurde mit Chlorbaryum versetzt. Nach dem Einengen und Erkalten schied sich eine geringe Menge eines Baryumsalzes aus. Aus der abfiltrirten Lösung wurde durch Salzsäure eine Säure gefällt, die bei 137° schmolz; mit Wasser gekocht schmolz der gelöste Theil bei 137°, der ungelöste bei 137.5° C. Sublimirt schmolz die Säure bei 137.5° C. 0.1952 Grm. der Säure gaben 0.1838 Grm. AgBr = 40.0 pCt. Br — die Formel $C^7H^5BrO^2$ verlangt 39.9 pCt. Beim Schmelzen der Säure mit Kalihydrat wurde Salicylsäure erhalten, die in den charakteristischen Nadeln krystallisirte. Es ist demnach diese Säure Metabrombenzoësäure. Eine nähere Beschreibung dieser Säure, die ich auch aus Anthranilsäure erhalten, folgt weiter; sie charakterisirt sich durch die Löslichkeit ihres Baryumsalzes. Aus der kleinen Menge Baryumsalzes, das sich ausgeschieden (siehe oben), wurde eine bromhaltige Säure erhalten, die sublimirt bei 243° schmolz, — also wahrscheinlich Parabrombenzoësäure war. Während von letzterer sich nur wenig bildet, entsteht die Metabrombenzoësäure in reichlicher Menge, gegen 40 pCt. vom Bromnitrobenzol. Ich nehme an, dass bei der hohen Temperatur der Reaction (200° C.) eine geringe Umsetzung stattfindet. Ein gleiches Auftreten von Parasäure neben Metabrombenzoësäure habe ich auch bei der Bildung der letzteren aus Anthranilsäure beobachtet.

3) Das dritte Bromnitrobenzol (aus Brombenzol), welches bei 37° C. schmolz, gab mit Cyankalium auf 200° erhitzt nur eine Spur von Orthobrombenzoësäure. Ich schloss daraus auf eine Verunreinigung derselben mit bei 225° schmelzendem Orthobromnitrobenzol. Es gelang in der That letzteres in dem angewandten Bromnitrobenzol (bei 37° schmelzend) durch Krystallisation aus Alkohol nachzuweisen.

Das umkrystallisirte Bromnitrobenzol schmolz bei 38—39° C., gab aber mit Cyankalium abermals eine Spur Orthobrombenzoësäure, die bei 153° schmolz. Beim Erhitzen desselben auf 280° C., wobei schon Verkohlung stattfand, wurde dasselbe Resultat erhalten. Ich schliesse daraus, das das bei 37—39° schmelzende Bromnitrobenzol, aus welchem nach den beiden vorhergehenden Uebergängen Parabrombenzoësäure zu erwarten war, mit Cyankalium nicht zu reagiren vermag. Nimmt man an, dass die relative Stellung des Broms zur Nitrogruppe auf die Reactionsfähigkeit der letzteren influirt, so erscheint es begreiflich, dass bei der Parastellung keine Reaction stattfindet.

Da also der dritte Uebergang nicht gelingt, der Beweis für die Constitution des dritten Bromnitrobenzols also ein indirecter ist, wiederholte ich diese Reactionen mit den Chlornitrobenzolen.

Die isomeren Chlornitrobenzole. Durch Nitriren von Chlorbenzol entstehen zwei Chlornitrobenzole: das eine krystallisirte aus Alkohol in langen Prismen, die bei 84° schmolzen — das andere ist flüssig. Das erstere wird ebenfalls aus Nitranilin (Griess) und durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Orthonitrophenol erhalten. Ich trennte beide durch Destillation mit Wasser, wobei von dem flüssigen nur sehr wenig erhalten wurde. Das dritte Chlornitrobenzol wurde nach Griess aus Paranitranilin (aus Dinitrobenzol) erhalten. Die salpetersaure Diazoverbindung wurde mit Platinchlorid und Alkohol gefällt, das Platindoppelsalz mit Chlornatrium und Soda destillirt. Die Ausbeute mit Chlornatrium ist reichlicher, aber weniger rein. Das erhaltene Chlornitrobenzol wurde mit Wasser überdestillirt und schmolz bei 46° C. Die geschmolzene Masse krystallisirt in dicken Prismen.

Uebergang von den Chlornitrobenzolen zu den Chlorbenzoësäuren. 1) Das bei 84° schmelzende Chlornitrobenzol giebt mit Cyankalium auf 200° erhitzt Orthochlorbenzoësäure. Das Ammoniaksalz der erhaltenen Säure wird durch Chlorcalcium gefällt. Das schwer lösliche Chlorcalciumsalz krystallisirte in concentrisch gruppirten dicken Nadeln. Die aus dem Calciumsalz gewonnene Säure schmolz bei 152° — die Säure aus der abfiltrirten Lösung ebenfalls bei 152°. Sie sublimirte in isolirten geraden Nadeln, die bei 153° schmolzen. 0.1855 Grm. gaben 0.1645 Grm. AgCl = 22.2 pCt. Cl; die Formel $C^7H^5ClO^2$ verlangt 22.6 pCt. Cl. Beim Schmelzen der Säure mit Kalihydrat wurde Orthooxybenzoësäure erhalten.

2) Das bei 46° schmelzende Chlornitrobenzol reagirt mit Cyankalium nicht bei 200°, wohl aber bei 250—270°. Das Ammoniaksalz der erhaltenen Säure wird nicht durch Chlorcalcium gefällt. Die ausgeschiedene Säure schmolz sublimirt bei 132° und 134°. Die aus der Mutterlauge erhaltene Säure schmolz bei 137°. Sie sublimirt in glänzenden Flocken, während die Orthochlorbenzoësäure isolirte gerade Nadeln giebt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wurde eine Säure erhalten,

die mit Eisenchlorid tief violett färbte — also Salicylsäure. Durch den Schmelzpunkt und die grosse Löslichkeit des Calciumsalzes wird die erhaltene Säure als Chlorsalylsäure charakterisirt.

Das dritte flüssige Chlornitrobenzol wurde nicht untersucht, da keine Reaction zu erwarten war. Ich beabsichtige in derselben Weise die Jodnitrobenzole zu untersuchen, aus dem Dinitrobenzol das dritte Jodnitrobenzol, und daraus die Jodsalylsäure zu erhalten.

Ich habe also aus dem bei 125° schmelzenden Bromnitrobenzol Orthonitrophenol und Orthobrombenzoësäure erhalten, aus dem Orthochlornitrobenzol: Orthochlorbenzoësäure. Es gehört demnach das Chinon zur Reihe der Orthoderivate der Benzoësäure. Wenn nun die letzteren nach V. Meyer die Stellung (1,3) haben, so gilt dasselbe für das Chinon. Ferner wurde aus dem Dinitrobenzol Paranitranilin, die Brom- und Chlornitrobenzole und daraus Metabrom- und Metachlorbenzoësäure erhalten: es gehören danach die sogenannten Paraderivate des Benzols und Phenols, das Parajodanilin, das Resorcin zur Reihe der Salicylsäure. Hieraus folgt, dass die dritte isomere Reihe, das flüssige Chlornitrobenzol, das bei 37—39° schmelzende Bromnitrobenzol, das flüchtige Nitrophenol, das Pyrocatechin zur Parareihe gehören:

$C^6H^4BrNO^2$	125°	56°	37°
$C^6H^4ClNO^2$	84	46	flüssig
$C^7H^5BrO^2$	153	137.5	—
$C^7H^5ClO^2$	152	137	—

Nun gaben aber nach den Untersuchungen von Irélan und Garrick die Brombenzolsulfosäure und die Benzoldisulfosäure durch Destillation mit Cyankalium Terephtalsäure, andererseits gaben beide Säuren beim Schmelzen mit Kalihydrat Resorcin. Darnach gehörten die sogenannten Paraderivate des Phenols zur Reihe der Terephtalsäure. Ich nehme an, dass beim Schmelzen der beiden Säuren mit Cyankalium, wobei Terephtalsäure entsteht, eine Umlagerung stattfindet, indem die zwei Cyangruppen sich von einander entfernen. Ein analoges Verhalten zeigen das Chloräthylen und Chloräthyliden, aus welchem letzteren, ebenso wie aus ersterem, vermittelst Cyankalium Aethylenbernsteinsäure erhalten wird. Es gelingt nicht mehr als ein CN an ein Kohlenstoffatom zu binden, zwei CN-Gruppen scheinen sich in der Nähe zu hindern. In ähnlicher Weise liesse sich die Bildung der Terephtalsäure (nach V. Meyer) aus Dibrombenzol erklären, welches, wie gezeigt, zur Chinonreihe gehört. Hieraus erklären sich auch die vergeblichen Versuche aus dem Orthobromtoluol das entsprechende Xylol zu erhalten, in der Orthobrom- und Orthonitrobenzoësäure (siehe später) Br und NO^2 durch CH^3 und CN zu ersetzen. Um

definitiv meine Uebergänge und diese Ansichten zu bestätigen, muss ich einen Uebergang von der dritten isomeren Reihe des Benzols zur Terephtalsäure nachweisen. Ich habe dazu begonnen, von dem flüchtigen Nitrophenol ausgehend, in dem daraus erhaltenen Jodphenol Carboxyl zu substituiren. Falls hierbei Paraoxybenzoësäure entstände, wären die gegebenen Uebergänge bewiesen; andernfalls wäre die Reaction mit allen drei substituirten Phenolen durchzumachen.

Ich enthalte mich aller Betrachtungen über den gegenseitigen Einfluss der substituirenden Gruppen, so lange die Structur der Ortho- und Metaderivate der Benzoësäure noch nicht mit Sicherheit bestimmt ist. Die beiden Uebergänge von V. Meyer zur Isophtalsäure scheinen mir noch nicht definitiv entscheidend, da beide zu einer Reihe gehören. Um diese Frage zu entscheiden, habe ich versucht, aus dem Nitrobenzoësäureäther vermittelst Cyankalium die entsprechende Phtalsäure zu erhalten. Die Reaction findet hierbei aber nicht statt, was aus dem Vorhergehenden begreiflich. Ich beabsichtige in derselben Weise die beiden Bromnitrobenzoësäuren zu untersuchen.

Zur Bestätigung der von ihm angenommenen Stellungen hat V. Meyer die Schmelzpunkte der Phtalsäuren herangezogen*); die Schmelzpunkte der Toluylsäuren jedoch widersprechen dem:

Phtalsäure	185°	Isophtalsäure	300°	Terephtalsäure	—
Toluylsäure	102°	Isotoluylsäure	90°	Paratoluylsäure	176°
Chlorbenzoësäure	153°	Chlorsalylsäure	137°	Parachlorbenzoësäure	237°.

Es scheint mir aber wahrscheinlicher, dass die Schmelzpunkte der substituirten Benzoësäuren eher den Toluylsäuren folgen werden, da in beiden zwei verschiedene Gruppen sich befinden. Bei Derivaten mit zwei gleichen Gruppen scheinen sich die Schmelzpunkte anders zu verhalten, wie an den Dioxybenzolen zu sehen.

Ueber die Metabrombenzoësäure.

Wie im Vorhergehenden gezeigt, habe ich aus dem bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzol vermittelst Cyankalium eine Brombenzoësäure erhalten, die bei 137.5° schmilzt und mit Kalihydrat geschmolzen Salicylsäure giebt. Dieselbe Säure habe ich auch aus der Anthranilsäure erhalten. Das salpetersaure Salz der Anthranilsäure wurde mit Wasser übergossen, mit salpetriger Säure bis zur Lösung behandelt, und mit Bromwasser gefällt. Das Diazoperbromid scheidet sich in rothen, harten Krystallen aus, die ziemlich löslich sind, so dass aus der abfiltrirten Lösung beim Stehen in der Kälte sich noch ziemliche Mengen des Perbromides ausscheiden. Das Perbromid wurde mit Alkohol (88 und 96 pCt.) übergossen und bei gelinder Wärme zersetzt, verdunstet, der Rückstand mit alkoholischem Kali gekocht

*) Ann. Chem. Pharm. 156, S. 280.

zur Zersetzung des gebildeten Aethers der Brombenzoësäure, darauf mit Säure gefällt und in kohlensaurem Ammoniak gelöst. Es bleibt hierbei ziemlich viel eines braunen krystallinischen (Bromanilartigen) Körpers ungelöst. Die Lösung wird zur Entfärbung mehrere Male mit Salzsäure gefällt, in kohlensaurem Ammoniak gelöst und mit Thierkohle gekocht. Das Ammoniaksalz wird durch Chlorbaryum, selbst nach starkem Einengen, nicht gefällt (Ortho- und Parabrombenzoësäure werden gefällt). Die Säure schmolz bei 137°, sublimirte in flachen Nadeln, die bei 138° schmolzen. 0.1655 Grm. Substanz gaben 0.1530 Grm. AgBr = 39.3 pCt. Brom — die Formel $C^7H^5BrO^2$ verlangt 39.9 pCt. Brom. Mit Kalihydrat geschmolzen wurde eine Säure erhalten, die sich mit Eisenchlorid stark violett färbte. Beim Zersetzen des Diazoperbromides mit Wasser wurde Salicylsäure erhalten.

Die Metabrombenzoësäure charakterisirt sich durch die grosse Löslichkeit des Baryumsalzes. Durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat erhalten, scheidet sich das Salz beim Verdunsten der Lösung in Warzen ab, die sich sehr leicht in Wasser lösen. 0.6120 Grm. des Salzes, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 130° noch 0.0090 Grm. Wasser, — die restirenden 0.6030 Grm. gaben 0.2150 Grm. BaO = 29.0 pCt.; die Formel $(C^7H^4BrO^2)^2Ba$ verlangt 28.5 pCt. Das Baryumsalz der Metabrombenzoësäure, welche aus Chlornitrobenzol gewonnen war, verhielt sich eben so. Das Calciumsalz der Metabrombenzoësäure (aus beiden Quellen) ist weniger löslich; es scheidet sich aus der Lösung in krystallinischen Krusten ab und enthält 2 Mol. Wasser $(C^7H^4BrO^2)^2Ca + 2H^2O$.

Bei einem früheren Versuche, Metabrombenzoësäure aus Anthranilsäure darzustellen, als ich noch nicht die Leichtlöslichkeit des Baryumsalzes derselben kannte, zersetzte ich das Perbromid der Diazobenzoësäure aus Anthranilsäure mit Alkohol (96 pCt.) beim Kochen. Aus der Lösung des Natriumsalzes der erhaltenen Bromsäure krystallisirte ein schwerer lösliches Natriumsalz aus, welches von der Flüssigkeit abfiltrirt wurde. Nach einer Wasser- und Natriumbestimmung hatte dieses Salz die Formel $C^6H^4Br.CO^2Na + H^2O$. Die daraus abgeschiedene Bromsäure sublimirte in Nadeln, die bei über 220° schmolzen; es war also wahrscheinlich Parabrombenzoësäure. Die vom Natriumsalz abfiltrirte Lösung gab eine bromhaltige Säure, die bei 139° schmolz. Ich halte dafür, dass es die Metabrombenzoësäure war, und dass bei der Entstehung derselben durch Kochen des Diazoperbromides mit Alkohol ein Theil derselben zu Parabrombenzoësäure umgesetzt wurde. Derartige theilweise Umsetzungen im *status nascendi* scheinen nach neueren Beobachtungen häufiger vorzukommen. Bei der Zersetzung des Diazoperbromids in gelinder Wärme wurde die Bildung von Parabrombenzoësäure neben der Metasäure nicht wahrgenommen.

Ich habe früher angegeben (Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 456), dass aus der rohen Brombenzoësäure (erhalten durch Bromiren von Benzoësäure) eine in Wasser leichter lösliche Brombenzoësäure abgeschieden werden kann, welche ich als Metabrombenzoësäure betrachtete. Da, wie ich daselbst gezeigt, durch Schmelzen der rohen Brombenzoësäure mit Kalihydrat ziemliche Mengen von Salicylsäure erhalten werden (welche durch das basische Kalksalz abgeschieden wurde), da mehrere Analysen dieser Säure den constanten Bromgehalt derselben (40.0 pCt.) nachwiesen, — so muss ich auch jetzt noch annehmen, dass sich neben der Orthosäure unter gewissen Bedingungen etwas Metabrombenzoësäure bildet. Den damals angegebenen, auffallend niedrigen Schmelzpunkt der Metabrombenzoësäure, den ich jetzt nach zwei verschiedenen Darstellungsarten zu 137—138° gefunden, kann ich nur einer geringen Beimengung von Benzoësäure oder gebromten Benzoësäuren zuschreiben, und glaube, dass es jetzt durch die Leichtlöslichkeit des Baryumsalzes leicht gelingen dürfte, diese Säure in der rohen Brombenzoësäure nachzuweisen.

Ueber die Constitution der salpetrigsauren Aether.

Man betrachtet bis jetzt die salpetrigsauren Aether und die Nitrokörper als zwei ganz verschiedene Körperklassen, auf Grund ihrer verschiedenen Reaction gegen Alkalien und gegen Reductionsmittel. Mendelejeff hat zuerst darauf hingewiesen (siehe diese Berichte III., S. 990), dass diese Trennung eine unbewiesene sei, und dass die Verschiedenheit der Reaction sich ebenfalls erklären lasse durch die Natur der mit der Gruppe NO^2 verbundenen Reste, da die salpetrigsauren Aether nur für die Fettreihe, die Nitroverbindungen dagegen nur für Benzolkörper bekannt sind. Die verschiedene Reactionsfähigkeit der Gruppe NO^2 wäre eine ähnliche wie die des Chlors in C^2H^5Cl und C^6H^5Cl, oder in den gechlorten Toluolen $C^6H^5CH^2Cl$ und $C^6H^4Cl.CH^3$. Es scheint mir, dass durch die von mir gefundene Reaction von Cyankalium auf Nitrokörper diese Ansicht bestätigt wird. Die Nitro-Gruppe scheidet sich hierbei als salpetrigsaures Kali KNO^2 aus, was dafür spricht, dass bei beiden Körpern die Gruppe NO^2 dieselbe Structur besitzt. Wenn diese Ansicht richtig ist, so war zu erwarten, dass das Cyankalium auf die salpetrigsauren Aether eben so wirken würde, wie auf die Chlor- und Bromnitrobenzole. Es scheint dieses in der That der Fall zu sein. Beim Erhitzen von Nitroäthan (salpetrigsaurem Aethyläther) mit Cyankalium und Alkohol in zugeschmolzenen Röhren finden ganz die angegebenen Erscheinungen statt. Es scheidet sich salpetrigsaures Kali aus und beim Kochen mit Kali entwickelt sich viel Ammoniak. Aus der mit Schwefelsäure übersättigten Lösung extrahirt Aether eine Säure, die stark buttersäureartig roch. Es gelang mir aber noch nicht

die erwartete Propionsäure in zur Analyse genügender Menge zu gewinnen, da ich die richtige Reactionstemperatur noch nicht festgestellt, — häufig explodiren die Röhren. Ebenso verhielt es sich mit Nitropentan (salpetrigsaurem Amyl).

Wenn in den salpetrigsauren Aethern und in den Nitrokörpern die Gruppe NO^2 dieselbe Structur besitzt, so muss jedenfalls angenommen werden, dass die Bindung von NO^2 mit dem Kohlenstoff durch das Stickstoffatom vermittelt wird, wobei noch dahingestellt bleibt, ob der Stickstoff hier drei- oder fünfwerthig wirkt. Alsdann muss auch im salpetrigsauren Kali das Metall mit dem Stickstoff verbunden sein. Es stellt dies bei näherer Betrachtung nichts besonders Abnormes dar, da erstens das salpetrigsaure Silbersalz $AgNO^2$ (wie auch Bleisalz) mit dem Chlorsilber AgCl in der Schwerlöslichkeit einige Aehnlichkeit zeigt, und da zweitens wir ja auch in den schwefligsauren Salzen die Bindung eines Metallatoms mit Schwefel annehmen KSO^2OK, — wie ich dies ausführlicher in meinem „Lehrbuch der organischen Chemie, begründet auf der Constitutionstheorie, 1870" an den Aethern der schwefeligen Säure (Sulfosäuren) entwickelt.

Es fragt sich ferner, wie erklärt sich bei dieser Anschauung das Verhalten der wahren Nitrofettkörper, des Nitrofroms, Nitroformens, Chlorpikrins, welche mit Kalilauge nicht reagiren. Wir wissen aber, dass das Chlorpikrin mit Natriumäthylat die Nitrogruppe als salpetrigsaures Kali ausscheidet (Basset, Zeitschr. f. Chem. 1864, 281), wobei der vierbasische Kohlensäureäther entsteht:

$$C(NO^2)Cl^3 + 4\,C^2H^5.ONa = NaNO^2 + C(O.C^2H^5)^4 + 3\,NaCl.$$

Für das Nitroform und Nitroformen $C(NO^2)^4$ ist meines Wissens diese Reaction noch nicht versucht; die Beständigkeit der Nitrogruppen in denselben ist aber die nämliche, wie die des Chlors im Chloroform $CHCl^3$, welches durch wässeriges Kali und Silberoxyd nicht ausgetauscht wird, während CH^3Cl leicht reagirt; — der weitere Eintritt von negativen Gruppen verhindert die Reactionsfähigkeit der ersten.

Jedenfalls wäre es wichtig, durch weitere Versuche diese Anschauung zu prüfen.

St. Petersburg, April 1871.

---

138. Adolf Schröder: Untersuchungen über den Valeraldehyd. (II. Theil.)

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. LXXXI; vorgetr. von Hrn. A. W. Hofmann.)

Valeraldin.

Durch Ueberleiten trockenen Ammoniakgases über Sulfovaleraldehyd entsteht Valeraldin,

$$3\,C_5H_{10}S + 2\,NH_3 = C_{15}H_{31}NS_3 + NH_4,\ HS.$$

So dargestellt ist es mit überschüssigem Ammoniak gesättigt. Man kann dieses durch einen Wasserstoffstrom fortnehmen, oder durch Lösen des Products in der fünffachen Menge Aethers und Verdunsten des letzteren im Vacuum neben Schwefelsäure. Bleibt das so völlig rein aber ölförmig erhaltene Valeraldin längere Zeit im Vacuum neben Schwefelsäure und wird dann kurze Zeit der Einwirkung der Luft und des in ihr enthaltenen feinen Staubes überlassen, so krystallisirt dasselbe. Auch als ein Strom von Blausäure über Valeraldin geleitet wurde, ging das ölförmige in krystallisirtes über, wahrscheinlich nur durch Entfernung einer kleinen Menge flüchtiger Producte. Eine Analyse ergab die Zahlen 62,24 p. C. Kohlenstoff, 10,79 p. C. Wasserstoff, 4,78 p. C. Stickstoff, 22 p. C. Schwefel, entsprechend der Formel $C_{15}H_{31}NS_2$. Eine Dampfdichtebestimmung führte zu der Zahl 144,58; die Rechnung verlangt 144,50. Schmelzpunkt = 41° C.

Das Valeraldin ist ein ziemlich indifferenter Körper. Versuche durch Cyanwasserstoffgas, Cyangas oder Chlorcyan, Cyan in dasselbe einzuführen, liessen das Valeraldin unverändert, wie sich aus der Dampfdichtebestimmung der Reactionsproducte alsbald ergab.

Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Aus letzterem krystallisirt es in weissen farrenkrautartigen Blättern von der Härte des Wachses. Der Geruch erinnert sehr an den des Acetamids. In freier Luft destillirt es unter Zersetzung; im Vacuum ist es unzerlegt sublimirbar.

Carbovaleraldin.

Versuche, eine Verbindung von Valeraldehyd mit Schwefelkohlenstoff herzustellen, misslangen. Beide Körper blieben bei verschiedenen Versuchen, selbst beim Erhitzen auf 200° C. im zugeschmolzenen Rohr unverändert dieselben.

Versetzt man ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Valeraldehyd mit überschüssigem wässerigem Ammoniak und schüttelt, so sammelt sich das entstehende Carbovaleraldin sehr rasch als ein Krystallkuchen an der Oberfläche der Flüssigkeit; in gleicher Weise, aber langsamer, scheidet es sich aus einer weingeistigen Lösung von Valeraldehydammonium auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff aus.

Die Analyse der auf beiden Wegen erhaltenen Verbindung führte zu den Zahlen 53,54 p. C. Kohlenstoff, 8,98 p. C. Wasserstoff, 26,13 p. C. Schwefel, entsprechend der Formel $C_{11}H_{22}N_2S_2$.

Das Carbovaleraldin entsteht nach folgender Gleichung:

$$2\,C_5H_{10}O + 2\,NH_3 + CS_2 = C_{11}H_{22}N_2S_2 + 2\,H_2O.$$

Zwei Dampfdichtebestimmungen desselben ergaben die Werthe 60,08 und 60,04 (im Wasserdampf und Terpentindampf). Die Rechnung erfordert 120,3. Das Carbovaleraldin dissociirt sich mithin zwischen 100 und 160° C. zu 4 Volumen Dampf. Der Schmelzpunkt wurde bei

den Producten zweier Darstellungen zu 115,5° und 117° C. gefunden. Das Carbovaleraldin ist unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol und Aether; aus letzterem beim Verdunsten in weissen Krystallwärzchen anschiessend. In der Luft über 117° C. erhitzt, zersetzt es sich; im luftleeren Raum ist es sublimirbar.

Valeraldehydammonium.

Ich habe versucht, über die Constitution des Valeraldehydammoniums, durch Ermittelung seines spec. Gewichtes im Dampfzustande, einige nähere Aufschlüsse zu gewinnen.

Die Dampfdichtebestimmung der wasserfreien Verbindung $C_5H_9(NH_4)O$ bei 160° genommen gab 52,16; die Rechnung verlangt 51,5. Das Valeraldehydammonium zeigt also die normale Dampfdichte. Eine nicht uninteressante Bestätigung des beobachteten Werthes ergab sich bei der Untersuchung der krystallwasserhaltigen Verbindung $C_5H_9(NH_4)O, 7H_2O$. Ihre Dampfdichte wurde zu 14,31 gefunden. Wenn man bedenkt, dass in diesem Falle neben 1 Mol. Aldehydammonium (2 Vol.) 7 Mol. Wasser (14 Vol.) verdampfen, so ist offenbar $16 \times 14{,}31 = 228{,}96$ das Moleculargewicht der Verbindung, und $228{,}96 - 7 \times 18 = 228{,}96 - 146 = 102{,}96$, das Moleculargewicht des Aldehyds und $\frac{102{,}96}{2} = 51{,}48$ das Gasvolumgewicht desselben. Rechnung 51,5. Also auch im wasserhaltigen Zustande zeigt das Valeraldehydammonium die normale Raumerfüllung von 2 Volumen.

Ganz ähnliche Verhältnisse werden bei dem Acetaldehydammonium beobachtet. Zwei Dampfdichtebestimmungen bei 100 und 160° C. ausgeführt, ergaben die Zahlen 30,33 und 30,36. Die Rechnung erfordert 30,5. Mithin erfüllt auch dieser Körper zwischen 100 und 160° C. einen Raum von 2 Volumen im Dampfzustande und muss als dem Valeraldehydammonium analog constituirt angesehen werden.

Eine dritte Bestimmung des Acetaldehydammoniums bei 185° C. der Temperatur des siedenden Anilins, führte zu der Zahl 27,77 statt 30,5. Bei 185° C. tritt also bereits eine partielle Dissociation der Verbindung ein.

Wenn man die genannten Verbindungen als Aldehyde auffasst, in denen 1 Wasserstoffatom durch die einwerthige Gruppe NH_4 ersetzt ist, wenn man ihnen also eine der des Salmiaks analoge Constitution beilegt, so lässt sich annehmen, dass es auch für das Chlorammonium ein Temperaturintervall (zwischen 185—300° C. liegend) geben werde, innerhalb dessen sein Dampf 2 Volume erfüllt, dass hier wie dort ein Punkt anzutreffen ist, bei dem die Dissociation beginnt, bis sie schliesslich bei 350° zu einer Raumerfüllung von 4 Volumen gelangt ist. Mittelst des Hofmann'schen Apparates wäre vielleicht eine Untersuchung dieser Frage ausführbar.

Dass die Gegenwart des Wassers bei dieser Methode der Dampfdichtebestimmung ohne störenden Einfluss ist, erhellt aus der Bestimmung des specifischen Gewichtes des wasserhaltigen Valeraldehydammoniums im Dampfzustande zur Genüge. Die Allgemeinheit dieser Erfahrung habe ich durch einige weitere Versuche constatirt. Die Untersuchung des Acetochloralhydrates C_2Cl_3HO, H_2O führte zu der Zahl 41,08. Die Rechnung erfordert für die hier normale Raumerfüllung von 4 Volumen den Werth 41,37. Eine gleiche Bestimmung der Dampfdichte des Terpinhydrates $C_{10}H_{20}O_2, H_2O$ ergab die Zahl 47,28. Einer Raumerfüllung gleichfalls von 4 Volum entspricht die Zahl 47,5.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich jetzt die Dampfdichtebestimmungen ausführen lassen, haben Veranlassung zu dem Versuche gegeben, das Krystallwasser in verschiedenen Salzen statt nach dem Gewicht, dem Volum nach zu bestimmen.

Sämmtliche krystallwasserhaltige Salze geben, in die Leere des Apparates gebracht, bei höherer Temperatur ihr Wasser aus. Das Volum des Wassergases, der Druck, welcher auf ihm lastet, die Temperatur, sind die Daten, welche in bekannter, leicht auszuführender Rechnung die Bestimmung der absoluten Menge des Wassers in der angewendeten Quantität Substanz ermöglichen. Eine neue Art der Wasserbestimmung in anorganischen und organischen Salzen, welche unter besonderen Umständen Anwendung finden könnte, ist hiermit gegeben. Folgende Zahlen, den Wassergehalt verschiedener Salze betreffend, mögen als analytische Belege dienen.

	Rechnung	Versuch
Natriumcarbonat	62,93	62,58
Kaliumalaun	45,52	45,30
Magnesiumsulfat	51,22	50,93
Kaliumoxalat	9,78	9,62
Natrium-Kaliumtartrat . .	25,53	25,41
Saures Natriumphosphat .	60,33	60,04

Salze, die in höherer Temperatur als 185° C. den letzten Rest ihres Wassergehaltes erst ausgeben, lassen nach dieser Methode nur das bis zu 185° C. verdampfende Wasser erkennen, sind also nur mit Berücksichtigung dieses Umstandes nach dieser Methode zu untersuchen.

	Rechnung		Versuch
Kupfersulfat:	(5 Mol. Wasser)	(4 Mol. Wasser)	
	36,13	28,91	28,73

Noch mögen hier schliesslich einige Beobachtungen Platz finden, welche ich gelegentlich der zahlreichen Dampfdichtebestimmungen gemacht habe, welche im Laufe dieser Arbeit ausgeführt wurden.

Der Siedepunkt von Körpern, deren Dampfdichte im Anilin-

dampfe ermittelt werden soll, darf bis zu 270° C. steigen, wie folgender Versuch zeigt. Cumarin, Siedepunkt 270° C., wurde auf seine Dichte im Anilindampfe untersucht. Gefunden 74,28. Berechnet 73,00.

In gleicher Weise ist im Wasserdampfe die Dampfdichte von Körpern noch zu bestimmen, deren Siedepunkt 182° C. nicht überschreitet. Ein derartiger Versuch mit 0,0059 Gr. reinen, bei 181,5° C. siedenden Anilins ergab eine Dichte von 46,02; ein gleicher mit 0,0122 G. derselben Verbindung angestellt, führte zu dem Werth 46,07. Rechnung 46,5. Eine Quantität von 0,0189 Gr. in einem dritten Versuche erwies sich als zu gross, um noch völlig zu verdampfen. Der Druck wurde ein zu hoher, die gefundene Dampfdichte fiel zu hoch aus.

Diese letzten Versuche lassen überdies erkennen, wie ausserordentlich kleine Mengen Substanz genügen, um bei der Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere noch brauchbare Resultate zu erhalten.

---

139. Hugo Schiff: Zur Constitution des Aesculins.

(Eingegangen am 15. Mai.)

In einer kurzen Anzeige (diese Berichte III. S. 366) habe ich angegeben, dass das Aesculin $C^{15}H^{16}O^{9}$ sich bei Einwirkung von Acetanhydrid in

Hexacetylaesculin $C^{15}H^{10}(C^{2}H^{3}O)^{6}O^{9}$

und bei Einwirkung von Anilin in

Trianilaesculin $C^{15}H^{16}O^{6}(C^{6}H^{5}.N)^{3}$

verwandele. Letztere Formel wurde durch die Analyse eines Chloroplatinats bestätigt. Diese und einige andere Resultate liessen mir für Aesculin und Aesculetin die Constitutionsformeln:

$$C^{6}H^{3}\left\{\begin{array}{l}CH.O\\(CH.OH)^{4}\\CH^{2}\\CO\\C.OH\\C.OH\end{array}\right\}O \qquad C^{6}H^{3}\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\C.OH\\C.OH\end{array}\right. \qquad C^{6}H^{3}\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\CH.O\\CH.O\end{array}\right.$$

Aesculin — Aesculetin — Parasaesculetin

als wahrscheinlich erscheinen, Formeln, welche durch weitere Untersuchungen über das Aesculetin geprüft werden sollten.

Bezüglich des Aesculins habe ich bei wiederholten Versuchen meine früheren Angaben nochmals verificirt. — Für Aesculetin habe ich gefunden, dass bei Einwirkung von Acetanhydrid oder Chloracetyl das bereits früher von Nachbaur (Ann. Chem. Ph. 107 S. 248) erhaltene wohlkrystallisirte Acetylderivat entsteht, für welches ich mittelst direkter acidimetrischer Probe dargethan habe, dass es

Triacetylaesculetin $C^{9}H^{3}(C^{2}H^{3}O)^{3}O^{4}$

ist. Es war dies durch die blosse Elementaranalyse nicht hinreichend bewiesen, da sämmtliche Acetylaesculetine fast die gleiche Zusammensetzung haben. Bei Einwirkung des Anilins auf Aesculetin kann ein Anilinresiduum mit grosser Leichtigkeit eingeführt werden. Bei längerem Erhitzen auf 200° bildet sich als Endprodukt:

Trianilaesculetin $C^9H^6O(C^6H^5.N)^3$

als amorphes braunes Pulver, welches sich in Weingeist mit rother Farbe löst.

Das Paraaesculetin habe ich nach den Angaben von Rochleder dargestellt und bestätigt, dass es die Zusammensetzung des Aesculetins besitzt. Es hat dasselbe vollkommen die Eigenschaften eines Aldehyds und ist durch sehr energische Reductionswirkungen ausgezeichnet. Alkalisches Kupfertartrat, Indigo, Silbersalze etc. werden schon in der Kälte reducirt. Die aldehydischen Eigenschaften des Paraaesculetins sprechen sich auch darin aus, dass es der Einwirkung des Anilins viel leichter zugänglich ist. Das Endprodukt ist auch in diesem Falle Trianilaesculetin. — Gegen Acetanhydrid zeigt es sich vom Aesculetin gänzlich verschieden, sofern das Paraaesculetin die Einführung von Acetyl nicht mehr erlaubt. Auch die leichtere Einwirkung des Anilins kann nur dadurch erklärt werden, dass unter dem Einfluss des Anilins bei höherer Temperatur die alkoholischen Gruppen (C.OH) sich in Aldehydgruppen (CH.O) verwandeln. Vergleichen wir die mit Aesculin und den Aesculetinen erzielten Resultate, so erweist sich die oben angenommene Aesculetinformel als ungenügend; dagegen können die Constitutionsformeln

$$C^6H^2\begin{cases}CH.O\\C.OH\\C.OH\\OH\end{cases} \qquad C^6H^2\begin{cases}CH.O\\CH.O\\CH.O\\OH\end{cases}$$

Aesculetin — Paraaesculetin

sämmtliche Reactionen dieser Körper leicht erklären. Für die Umwandlung in Ameisensäure und Protocatechusäure unter dem oxydirenden Einfluss des schmelzenden Kali's hat man dann die Gleichung:

$$C^6H^2\begin{cases}CH.O\\C.OH\\C.OH\\OH\end{cases} + 2H^2O + O^2 = C^6H^3\begin{cases}CO.OH\\OH\\OH\end{cases} + 2C\begin{cases}O\\OH\\H\end{cases}$$

Als Constitutionsformel des Aesculins ergiebt sich dann die folgende:

$$C^6H^2\begin{cases}CH.O\\(CH.OH)^4\\CH^2\\O\\C.OH\\C.OH\\CH.O\end{cases}$$

welche ebenfalls sämmtlichen experimentell gefundenen Daten Genüge leistet. In einer bald zu veröffentlichenden ausführlicheren Darlegung dieser Untersuchungen werde ich zeigen, wie auch die Constitution anderer Aesculetinderivate mittelst der oben gegebenen Formeln erläutert werden kann.

Florenz. Istituto superiore.

---

140. Hugo Schiff: Ueber die quantitative Bestimmung von Farbstoffen mittelst des Spektroskops.

(Eingegangen am 15. Mai.)

In einer in diesen Berichten (IV. p. 327) mitgetheilten Notiz bezeichnet Vierordt die quantitative Bestimmung farbiger Körper auf spektralanalytischem Wege als eine Aufgabe, welche man sich bis jetzt in den Laboratorien nicht gestellt habe. Die von Vierordt angedeutete absorptiometrische Methode beruht eigentlich auf keiner Spektralreaktion. Der Spektralapparat kommt nur mittelbar in Betracht, sofern er zur Beobachtung einer monochromatischen Farbenzone benutzt wird, und die Methode ist hiernach jedenfalls einer sehr allgemeinen Anwendbarkeit fähig. Ich erlaube mir bei dieser Gelegenheit an eine unmittelbar spektralanalytische Bestimmungsmethode zu erinnern, welche ich bereits im Jahre 1863 in meinen Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate beschrieben habe.

Es beruht diese Methode auf der Thatsache, dass viele Farbstofflösungen, vor den Eintrittsspalt des Spektroskops gebracht, bei einer gewissen Verdünnung scharf begrenzte dunkele Zonen deutlich hervortreten lassen, welche erst bei sehr weitgehender Verdünnung wieder verschwinden. Die Anwendbarkeit der Methode beschränkt sich also auf Farbstoffe, welche eine derartige Spektralreaktion besitzen. Um die Beobachtungen für dasselbe Instrument vergleichbar zu machen, wurden die Lösungen bei mittlerer Temperatur bei einer Schichtendicke von einem Centimeter geprüft. Essigsaures Rosanilin zeigte bei Verdünnung der Lösung auf $\frac{1}{45000}$ eine zwischen D und E hervortretende scharf begrenzte dunkle Zone, zu welcher sich bei $\frac{1}{80,000}$ noch eine zweite schmälere bei F gesellte. Die erstere Zone wird bei $\frac{1}{200,000}$ schon ziemlich blass, aber die letzten Spuren lassen sich bis zu etwa $\frac{1}{1000,000}$ verfolgen.

Für Rosanilinnitrat zeigte sich das Band zwischen D und E bei $\frac{1}{20,000}$ und war bis zu $\frac{1}{400,000}$ wahrnehmbar.

In Wasser nicht lösliches Anilinblau gab bei $\frac{1}{25,000}$ ein auf das ganze Gelb sich erstreckendes Absorptionsband, welches bei $\frac{1}{75,000}$

schon sehr schmal wird und für welches die Grenze der Wahrnehmbarkeit bei $\frac{1}{300,000}$ liegt.

Cyanin (Chinolinblau) giebt bei $\frac{1}{12,000}$ eine dunkle Zone zwischen D und E, deren letzte Spuren bei $\frac{1}{500,000}$ verschwinden.

Aus Beobachtungen von Valentin habe ich berechnet, dass für Blutroth die Grenze der Empfindlichkeit bei einer Verdünnung auf $\frac{1}{1100,000}$ liegt.

Hat man in dieser Weise für die reinen Farbstoffe bestimmt, bei welcher Verdünnung die Spektralreaktion zuerst deutlich auftritt, und vergleicht damit, bei welcher Verdünnung ein zu prüfendes Präparat die gleiche Reaktion giebt, so hat man in einer etwaigen geringeren Verdünnung ein Maass für den relativen Gehalt an wirklich färbender Substanz, und ein Gehalt an fremdartigen, nicht färbenden oder nicht löslichen Bestandtheilen kann hiermit annähernd bestimmt werden. Zu diesem Zwecke löst man 1 Gramm des zu prüfenden Farbstoffes zu einem Liter und benutzt diese $\frac{1}{1000}$ Lösung zur weiteren systematischen Verdünnung. Bei den meisten Farbstoffen sind die Lösungen, welche selbst bis zum Verschwinden der Spektralreaktion verdünnt wurden, auch bei einer Schichtendicke von 1 Cm noch schwach aber sehr deutlich gefärbt. Die Spektralreaktion des Blutroths kann dagegen selbst dann noch wahrgenommen werden, wenn die Lösung nicht mehr gefärbt erscheint.

Florenz, *Istituto superiore.*

---

141. H. Huppert und J. Dogiel: Ueber Biuret.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Vor einigen Jahren*) haben wir gefunden, dass sich der Allophansäureäther mit Leichtigkeit in Biuret überführen lässt. Weitere Angaben über diese Reaction unterliessen wir, weil wir bei unserem Verfahren, das nur eine geringe Ausbeute giebt, Schwierigkeiten fanden, genügend grosse Mengen Material zu beschaffen, Schwierigkeiten, die für die kleinen Verhältnisse, unter denen wir arbeiteten, auch dann nicht vollständig gehoben waren, als uns Hr. Professor Volhard in freundlicher Rücksicht auf unsere Bemühungen eine von ihm gefundene Methode mittheilte, nach welcher sich der Allophanäther leichter darstellen lässt, als nach anderen bekannten Methoden. Nachdem Hr. Prof. A. W. Hofmann diese Synthese jetzt**) gleichfalls ausgeführt hat, wollen wir nun auch unsere Erfahrungen, die

*) Zeitschrift für Chemie, N. F. III. 691.
**) Diese Berichte IV. 262.

wir bis zu diesem Zeitpunkt gemacht haben, deshalb mittheilen, weil unser Verfahren ein anderes, als das von Hrn. Hofmann befolgte ist.

Die Ueberführung des Allophanäthers in Biuret ist uns nämlich gelungen, als wir denselben in einer Ammoniakatmosphäre schmolzen; zweckmässig ist es dabei, den geschmolzenen Aether nur in dünner Schicht der Einwirkung des Ammoniaks auszusetzen. Es destillirt dabei reichlich Alkohol ab, der ein Product der Reaction sein muss, denn der Allophansäureäther liefert zwar auch beim Erhitzen für sich Alkohol, aber nur bei 300°, während in unserem Falle die Bildung von Alkohol schon eintrat, sobald der Aether zu schmelzen begann, was in mehreren Versuchen geschah, wenn das Oelbad ungefähr 205° zeigte. Die Ausbeute ist, wie bemerkt, eine geringe, und das Product sehr unrein, die Reaction verläuft aber verhältnissmässig schnell, so dass die Schmelze schon nach kurzer Zeit mit Kalilauge und schwefelsaurem Kupfer die Biuretreaction giebt. Der Versuch liesse sich deshalb recht wohl zur Demonstration benutzen. Dass das Product ein sehr unreines sein muss, ist leicht ersichtlich. Der Allophansäureäther beginnt bei ungefähr 115° zu sublimiren, das Sublimat wird zuletzt sehr beträchtlich und kann auch durch Klopfen an das Kölbchen nur unvollständig losgelöst werden. Es entgeht deshalb ein nicht unbeträchtlicher Theil des Aethers der Reaction. Da ferner, wie auch Hr. Hofmann angiebt, die Schmelztemperatur des Biurets (190° nach H.) mit der Zersetzungstemperatur desselben zusammenfällt, das Biuret aber früher schmilzt, als der Allophansäureäther, so muss das gebildete Biuret schon zum Theil zersetzt sein, wenn noch nicht aller Allophansäureäther in das Amid verwandelt ist. Diese Methode eignet sich also nicht zur Darstellung des Biurets, sie hatte vor der Beobachtung von Hofmann nur theoretisches Interesse.

Die aus dem Biuret entstandene Cyanursäure liess sich aus dem Producte theilweise durch basisch essigsaures Blei oder kohlensaures Silber entfernen, der Rest, sowie der Allophanäther wurden durch Umkrystallisiren entfernt. Wir hielten das Biuret für rein, wenn es in den bekannten milchweissen Wärzchen anschoss. Solches Biuret haben wir analysirt; es gaben 0,2946 Grm. 0,2526 Grm. CO_2 und 0,1342 Grm. H_2O, was 23,38 % C und 5,06 H entspricht. Das Biuret $C_2H_5N_3O_2$ verlangt 23,30 % C und 4,85 H. Stickstoff wurde in mehreren Analysen etwas zu wenig gefunden.

142. Zur Abwehr.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Hr. Ladenburg hat in Nr. 6, S. 347 dieser Berichte eine im Märzhefte der Ann. Chem. Pharm. veröffentlichte Abhandlung von Dr. Ferd. Grimm zum Gegenstande einiger Bemerkungen gemacht, welche den Unterzeichneten, in dessen Laboratorium die Versuche ausgeführt wurden, zu einer Erwiderung nöthigen.

Hr. L. wirft uns vor, wir hätten über Friedels Untersuchung der Ketone ein unbegründetes Urtheil gefällt, und wir hätten behauptet, der genannte Chemiker habe von dem Methylbutyryl „ausser dem Siedepuncte" so gut wie gar nichts mitgetheilt. Nun ist aber von den Untersuchungen Friedels über die Ketone überhaupt in der ganzen Abhandlung Grimms mit keiner Sylbe die Rede; von dem Methylbutyryl dagegen heisst es dort, dass es Friedel auf demselben Wege gewann, wie Grimm sein Propylmethylketon, es wird als dem letzteren isomer bezeichnet, sonach *implicite* gesagt, dass es von Friedel analysirt wurde und es werden endlich die Producte besprochen, die Friedel bei der Behandlung seines Methylbutyryls mit nascirendem Wasserstoff erhalten hatte. Dass wir demnach nicht der Meinung sein konnten, Friedel habe von seinem Producte „ausser dem Siedepuncte" so gut wie gar nichts mitgetheilt, liegt doch auf der Hand. Dies ist übrigens auch gar nicht der Wortlaut des Hrn. L. Anstoss gebenden Satzes. Es heisst nämlich dort nach der Zusammenstellung der über die fraglichen Isomeren bekannten Thatsachen und nach der Erwähnung der abweichenden Siedepunkte: „Was übrigens die sonstigen Eigenschaften des Methylbutyryls betrifft, so hat Friedel darüber so gut wie gar nichts mitgetheilt." Für Jeden, der unbefangen liest, kann es keinen Augenblick zweifelhaft sein, dass unter den „sonstigen" Eigenschaften nur solche gemeint sein konnten, die nicht bereits Erwähnung gefunden hatten und zur Erklärung der Isomerie hätten verwerthet werden können.

Noch weniger glücklich ist Hr. Ladenburg mit einem zweiten, gegenwärtig besonders schwerwiegenden Vorwurf, den er uns zu machen sich veranlasst sieht, nämlich dem „wir hätten diese Arbeit benützt, um eine ganze Nation, welche unbestreitbare Leistungen auf allen wissenschaftlichen Gebieten aufzuweisen hat, der Oberflächlichkeit anzuklagen." Ich dächte, man sollte sich doch zweimal besinnen, eine solche Beschuldigung zu erheben, wenn man sie nicht besser begründen kann, wie Hr. Ladenburg. Hr. L. verweist nämlich den Leser zur Begründung seines Vorwurfs einfach auf S. 254 der Abhandlung, ohne die betreffende Stelle selbst anzuführen. Wir haben aber, um die völlige Haltlosigkeit des Vorwurfs darzulegen, nichts weiter zu thun, als die

angezogene Stelle, die einzige, die Herr L. meinen konnte. wörtlich anzuführen. Sie lautet: „Bei der Behandlung des Methylbutyryls mit nascirendem Wasserstoff erhielt er (Friedel) einen zwischen 120 und 123° siedenden secundären Alcohol, von dessen Eigenschaften er leider nach der jenseits der Vogesen häufigen Gepflogenheit nur äusserst Weniges und Fragmentarisches angiebt." Wir überlassen die Entscheidung darüber, ob sich aus diesem Satze die von Herrn Ladenburg erhobene Beschuldigung rechtfertigen lässt, getrost jedem Unbefangenen. Ich meinerseits weise sie als eine grundlose mit aller Entschiedenheit zurück. Ich bin mir bewusst, die grossen Verdienste französischer Chemiker um unsere Wissenschaft zu jeder Zeit und bei jeder Gelegenheit anerkannt und wo es galt, aufs Wärmste vertreten zu haben, und ich bin nicht unwissend genug, um die Leistungen der Franzosen auf anderen wissenschaftlichen und literarischen Gebieten zu verkennen. In diesen meinen Ueberzeugungen gedenke ich mich auch in Zukunft nicht beirren zu lassen.

Erlangen, 1. Mai 1871.

v. Gorup-Besanez.

Correspondenzen.

143. V. v. Richter aus Petersburg vom 25. April.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vom 9/21. April 1871.

Hr. Butlerow hat das Trimethylcarbinol in grösserer Menge dargestellt und die physicalischen Eigenschaften desselben näher bestimmt. Durch längere Behandlung mit Baryumoxyd vollständig entwässert, schmilzt es bei 25—25,5°, siedet constant bei 82,5° C; spec. Gewicht bei 0° = 0,8075 (berechnet nach dem Ausdehnungscoefficienten), bei 30° = 0,7788. Ein Gehalt von 10 pCt. Wasser verhindert seine Krystallisationsfähigkeit bei 0° C; der grösste Theil geht alsdann bei 80° über und besteht aus dem Hydrat $2\,C^4H^{10}O + H^2O$, welches bei — 34° erstarrt und bei 80° unzersetzt siedet.

Ferner theilte Hr. Butlerow zwei Untersuchungen der HH. Prjanitschnikow und Nachapetian über das Dimethylpseudopropylcarbinol $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2\,CH\\(CH^3)^2\end{matrix}\right\}COH$ und das Triaethylcarbinol $(C^2H^5)^3C.OH$ mit. Ersteres durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Isobutyrylchlorid $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}CH.COCl$ erhalten, siedet bei 112—115° C. und erstarrt bei — 40° zu einer krystallinischen Masse, — letzteres aus

Zinkaethyl und Propionylchlorid gewonnen, siedet bei 140—142° C. und wird bei —20° sehr dickflüssig.

Hr. Lwow hat durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Cloraceton $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}CCl^2$ das Tetramethylformen $(CH^3)^4C$ dargestellt, welches er früher aus Jodisobutyl erhalten. (Siehe diese Ber. III., 420.) Zu dieser Darstellung muss man das Chloraceton zum Zinkmethyl unter leichtem Erwärmen zutropfen lassen, bis die Reaction eintritt — alsdann geht sie von selbst weiter. Das so erhaltene Tetramethylformen siedete bei 9—10° C., wurde aber nicht bei —30° fest, während das aus Jodisobutyl gewonnene bei —20° erstarrt.

Ferner versuchte Hr. Lwow das normale Quintan $C^2H^5.CH^2.C^2H^5$ darzustellen. Er reagirte dazu auf normales Jodbutyl mit Zinkmethyl, mit Jodmethyl und Zink, mit Jodmethyl und Natrium; es fand aber hierbei keine Reaction statt, während das Jodisobutyl leicht reagirt. Bei der Einwirkung von Zinkaethyl auf Methylenjodid bildete sich ebenfalls kein normales Quintan, sondern Aethylen und Butylwasserstoff:

$$Zn(C^2H^5)^2 + 2\,CH^2J^2 = C^4H^{10}J^2 + C^2H^4J^2 + ZnJ^2.$$

Hr. Danilewsky in Kasan hatte eine längere Abhandlung über die Albuminate eingesandt. Da die wichtigen darin dargelegten Resultate in einem kurzen, durch den mir angewiesenen Raum beschränkten Referate nicht den ihnen gebührenden Ausdruck finden könnten, muss ich mich begnügen, hier auf dieselben hingewiesen zu haben.

Die HH. Beilstein und Kuhlberg haben aus dem bei 212° schmelzenden Dinitronaphtalin durch Reduction mit Schwefelammonium Nitronaphtalidin $C^{10}H^6(NH^2)(NO^2)$ erhalten; es bildet glänzende rothe Krystalle, ist fast unlöslich in Wasser, schmilzt bei 118—119° und verbindet sich mit Säuren. Das salzsaure Salz krystallisirt in glänzenden langen Nadeln. Das aus dem Nitronaphtalidin nach der Methode von Griess erhaltene Nitronaphtalin erwies sich als identisch mit dem gewöhnlichen bei 58,5° schmelzenden.

Hr. Wroblewsky hat folgende Körper dargestellt: Das Acetmetatoluid giebt beim Bromiren ein bei 156—157° schmelzendes Bromproduct, aus welchem durch Verseifen ein Brommetatoluidin erhalten wurde, das bei 37° schmilzt und dessen Diazoverbindung beim Zersetzen mit Alkohol Orthobromtoluol giebt; — es steht demnach das Brom in diesem Brommetatoluidin an der Orthostelle. Aus dem Diazoperbromid dieses Bromtoluidins wurde ein Dibromtoluol erhalten (bei 237°), welches identisch ist mit dem durch Bromiren von Orthobromtoluol erhaltenen. Durch höheres Bromiren von Metatoluidin wurde ein neues Dibromtoluidin erhalten, das bei 50° schmilzt.

Durch Umwandlung des HNO^3-Salzes des Orthobrom-metatoluidins in die Diazoverbindung und Zersetzen mit Wasser wurde Orthobrom-metakresol erhalten. Es krystallisirt in gelben, bei 88,5° schmel-

zenden Nadeln; das Kaliumsalz $C^7 H^6 Br O (O K)m + H^2 O$ bildet rothe Nadeln; das Orthobromparatoluidin dagegen giebt bei derselben Behandlung kein entsprechendes Kresol, sondern es bildet sich auffallender Weise Orthobromtoluol:

$$C^7 H^6 Br . N^2 . NO^3 + H^2 O = C^7 H^7 Br + HNO^3 + N^2 + O.$$

Zur Trennung des Paratoluidins von Metatoluidin bedient sich Hr. W. der Eigenschaft des erstern, sich mit Essigsäure leichter zu verbinden, als das letztere.

Hr. Bljudscho hat versucht, durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Jodmethylen und Brombenzol in Aether das Methylendiphenyl darzustellen; es bildet sich aber hierbei nur Diphenyl. Als vortheilhafteste Darstellung von Jodmethylen aus Chloroform empfiehlt Hr. B. ein Molecül Chloroform mit gegen 4 Molecülen starker Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzener Röhre auf 130° zu erhitzen.

Ihr Correspondent theilte einige Untersuchungen mit über das Dibrombenzol, die Einwirkung von Cyankalium auf Brom- und Chlornitrobenzole, über die Bromsalylsäure aus Anthranilsäure, und über die Structur der salpetrigsauren Aether — Untersuchungen, welche ich mir erlaubte in anderer Form zu übersenden.

---

144. R. Gerstl, aus London am 13. Mai.

Ein längerer Vortrag „Ueber die durch Drainage verloren gehenden Nährstoffe der Pflanze" von Dr. Völcker füllte den jüngsten Versammlungsabend der Chemischen Gesellschaft. Die HH. Lawes und Gilbert haben in ihren klassischen Feldbau-Experimenten Jahre hindurch den Verlust von Stickstoff beobachtet. Der im Dünger dem Boden zugeführte Stickstoff, gleichviel ob in Gestalt von Ammonsalzen, oder Nitraten, oder stickstoffhaltiger organischer Materie, war stets grösser als der in den vermehrten Ernteerträgnissen wiedergewonnene. Die Vermuthung, dass der verloren gegangene Stickstoff in die Abzugswässer passirte, lag ziemlich nahe. Auf Dr. Völcker's Ansuchen wurden auf den Versuchsfeldern in Rothamsted geeignete Vorrichtungen angebracht, um die Drainwässer einzusammeln. Die Analysen von etwa 70 solchen Wassermustern bestätigten Dr. Völcker's Vermuthung; sie zeigten, dass, in welcher Form auch der Stickstoff dem Boden zugeführt wird, ein grosser Theil desselben in Gestalt von Nitraten fortgeht. Salpetersaures Natron scheint ganz besonders leicht aus den Feldern fortgeschafft zu werden. Dies Salz muss somit im späten Frühlinge auf den Acker kommen. Es ist sonderbar, dass während Nitrate das ganze Jahr hindurch in den Abzugswässern sich finden, man kaum Spuren von Ammoniak antrifft. Dies führt zur Vermuthung, dass die Pflanze hauptsächlich,

wenn nicht gar ausschliesslich, aus Salpetersäure ihre stickstoffhaltigen Bestandtheile bildet. Aus diesen Drainwasser-Analysen ging aber noch ferner hervor, dass so wichtige Pflanzenconstituenten wie Kali und Phosphorsäure vom Boden beinahe vollständig zurückgehalten werden, während die für die Vegetation minder bedeutenden, wie Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, mit Leichtigkeit von den Feldern austreten. Dieser Beobachtung fügte Dr. Gilbert jene hinzu, dass die Menge der in den Abzugflüssigkeiten befindlichen Phosphorsäure nicht vermehrt wird durch einen vermehrten Zusatz von Ammoniak zum Boden; dies zwingt die Theorie, der zufolge Ammoniak als Auflöser der Phosphorsäure dienen soll, zu verlassen. Aus dem Umstande, dass viele Mineralbestandtheile, besonders die Nitrate, in Folge ihrer Fähigkeit leicht aus dem Boden zu treten, nicht eher auf die Felder gebracht werden sollten, als bis das Pflanzenleben sehr rege geworden, zieht Hr. Warington den Schluss, dass die Anwendung von Kloakenstoffen zum Düngen mittelst Irrigation eine ziemlich unvortheilhafte sein müsse, da in dieser Weise der Dünger auch zu jenen Zeiten auf die Felder gebracht wird, wo das Leben der Pflanzen beinahe auf Null reducirt ist.

In dieser Vorlesung besprach Dr. Völcker auch die Werthlosigkeit von Boden-Analysen behufs Beurtheilung der Ertragfähigkeit von Feldern. Unzählige Beispiele sind bekannt, aus denen hervorgeht, dass zwei Aecker vollkommen gleich sein können bezüglich ihres Gehaltes an Kali, Natron, Kalk oder Phosphorsäure, und sich doch wesentlich von einander unterscheiden in Erzeugungsfähigkeit. Er will nicht in Abrede stellen, dass in einzelnen Fällen die Analyse den Grund der Unfruchtbarkeit eines Feldes ausmitteln und geeignete Mittel zur Abhülfe andeuten kann. Dies ist z. B. so, wenn es sich um die Ausmittelung der Gegenwart eines schädlichen Bestandtheiles im Boden handelt. Sehr oft aber ist die Menge eines solchen Bestandtheiles so gering, dass die Analyse schwerlich genaue Daten geben kann. Dr. Völcker ist ferner nicht damit einverstanden, dass in einem rationellen Feldbausysteme eine genaue Soll- und Haben-Rechnung geführt werden solle bezüglich der in den Ernteerträgen fortgeführten Mineralbestandtheile und derjenigen, die im Dünger dem Boden zugeführt werden. Die Fruchtbarkeit eines Feldes kann nicht aufrecht erhalten, viel weniger vermehrt werden, wenn man demselben nur so viel zuführt, als man in der Ernte herausgenommen. Dr. Völcker glaubt, man müsse wenigstens die drei- bis fünffache Menge des dem Boden Entführten wieder zuführen.

In den Sitzungen der Royal Society kamen die folgenden Mittheilungen vor:

„Ueber die Existenz und die Bildung von Stickoxydulsalzen," von Dr. Divers. Metallisches Natrium reducirt, wie Schönbein fand,

die Lösung eines Alkalinitrates zu Nitrit. Wird Natriumamalgam statt des reinen Metalles angewendet, so kann eine vollständige Reduction der Salpetersäure bewerkstelligt werden, und aus der angesäuerten Lösung durch salpetersaures Silberoxyd Silbernitrit niedergeschlagen werden. Das gebildete Nitrit wird aber durch das Natrium noch weiter reducirt, wie dies aus dem den Vorgang begleitenden Aufbrausen ersichtlich ist, — das entweichende Gas ist reines Stickoxydul. Das Natrium muss portionenweise zugesetzt, und das die Mischung enthaltende Gefäss kühl gehalten werden. Das Maximum von Gasentwickelung ist erreicht, wenn auf 1 Atom Nitrat 2 Atome Natrium verwendet worden sind. Wenn der Zusatz von Natrium auf 4 Atome gebracht worden ist, so bleibt eine weitere Zugabe des Metalles ohne Wirkung. Die nunmehr stark alkalische Flüssigkeit enthält, zwar in verhältnissmässig nur geringer Menge, ein neues Salz, — ein Stickoxydulsalz. Neutralisirt man die Lösung mit Essigsäure und setzt dann Silbernitrat hinzu, so entsteht ein gelber, pulveriger Niederschlag, der in Wasser beinahe so unlöslich ist, wie Silberchlorür. Der Niederschlag kann mit heissem Wasser gewaschen werden, — er ist vollkommen beständig bis zu 100°. Er erleidet keine Veränderung durch Licht. In Essigsäure löst er sich äusserst wenig, wohl aber in Ammoniak, aus welcher Lösung derselbe wieder niedergeschlagen werden kann durch Essigsäure, durch Salpeter- und Schwefelsäure, welche beiden aber nur bis zur Neutralisation zugesetzt werden dürfen, und durch Verjagen des Ammoniaks. Verdünnte Salpeter- und Schwefelsäure lösen ihn ohne unmittelbar folgende Zersetzung: aber diese zwei Säuren, wenn nur wenig verdünnt, zersetzen ihn unter Entwickelung von Stickstoff und scheinbarer Bildung von salpetriger und Salpetersäure in der Lösung. Salzsäure reagirt in gleicher Weise, und lösliche Chlorüre und Schwefelwasserstoff zersetzen ihn gleichfalls. Durch mässige Hitze wird das neue Salz in Stickoxyd, metallisches Silber und ein klein wenig salpetersaures Silberoxyd zerlegt, — verhält sich somit in dieser Beziehung wie salpetrigsaures Silberoxyd*). In mit diesem letztern Salze angestellten Versuchen fand Dr. Divers, dass Stickoxyd als Träger des atmosphärischen Sauerstoffs zum salpetrigsauren Silberoxyd dient; es ist somit höchst wahrscheinlich, dass auch in diesem Falle ein Theil des entwickelten Stickoxydes dem noch unzersetzten neuen Silbersalze Sauerstoff zuführt. Das Salz schmilzt nicht während seiner Zersetzung. Nachdem es bis zur Rothgluth erhitzt worden, hinterlässt es nur metallisches Silber. Die Analyse führt zur Formel NOAg. Das Säureradical dieses Salzes, NO, bezeichnet Dr. Divers als „Nitrosyl", und das Wasserstoffsalz desselben als Hydronitrosylsäure.

*) Diese Berichte, IV. 282.

„Ueber eine neue Gruppe von Colloid-Körpern, enthaltend Quecksilber und Ketone der Fettreihe," von J. E. Reynolds. Wird eine Lösung von Quecksilberchlorid nach und nach in eine Mischung von Aceton und verdünnter wässeriger Kalilösung gegossen, so löst sich das anfänglich niederfallende Quecksilberoxyd zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit. Fährt man fort, Quecksilberchlorid zuzusetzen, so entsteht ein weisser Niederschlag, und filtrirt man nun die noch immer alkalische Lösung, so wird eine gelbliche, opalescirende Flüssigkeit erhalten.

Kocht man einen Theil dieser Flüssigkeit, so wird derselbe in eine dicke, gelatinöse Masse verwandelt. Versucht man Verdunstung im Vacuum über Schwefelsäure, so tritt ebenfalls Gerinnung ein. Diese Erscheinung liess den Experimentator vermuthen, dass es sich hier wohl um einen colloïden Körper handelte. Er unterwarf daher die Quecksilber enthaltende Lösung der Dialyse, welche ihm einen Körper von der Zusammensetzung $[(CH_3)_2CO]_2 Hg_3 O_3$ lieferte. Er wurde aus der wässerigen Lösung im Dialysator durch Verdunstung über Schwefelsäure in festem, wasserfreiem Zustande erhalten. Die Lösung, wie schon erwähnt, gelatinisirt durch Erwärmung; dasselbe geschieht durch Zusatz der allergeringsten Mengen einer freien Säure oder eines freien Alkali's oder auch eines neutralen Salzes, wie Chlorcalciums, essigsauren Natrons u. a. Die gelatinöse Masse kann für irgend beliebige Zeit ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Eine blanke, sorgfältig gereinigte Kupferlamelle in die Lösung gesteckt, brachte keinerlei Veränderung hervor; die Lösung sodann durch gelindes Erwärmen — auf bloss 50° C. — zum Gerinnen gebracht, erhielt sich mit dem eingeschlossenen Kupfer mehrere Monate lang unzersetzt. Kleine zoologische Präparate, eingehüllt in der Quecksilberketon-Gelatine, erhielten sich gleichfalls sehr wohl. Salzsäure und Schwefelwasserstoff aber zerlegen die Verbindung, und die zersetzte Lösung giebt bei Destillation Aceton. Die Reaction des Acetons mit Quecksilber kann zur Entdeckung von Holzgeist in gewöhnlichem Weingeist verwandelt werden, in sofern, als der im Handel vorkommende Methylalkohol stets etwas Aceton enthält. Nebst der Acetonverbindung des Quecksilbers hat Dr. Reynold's auch noch Combinationen jenes Metalles mit einigen höheren Gliedern der Fett-Keton-Reihe, wie mit Propion, Butyron und Valeron erhalten. Die hier nur flüchtig beschriebenen Experimente summirt der Verfasser folgendermaassen: Gewisse fette Ketone vereinigen sich direct mit Quecksilberoxyd; die sich ergebenden Verbindungen bilden eine neue Gruppe von Colloïd-Hydraten, analog den durch Graham bekannt gemachten Kieselsäure- und Thonerdehydraten; die neuen Hydrate mögen als schwache gepaarte Säuren angesehen werden, — das erste Glied der Gruppe (vom Aceton hergeleitet) ist wahrscheinlich vierbasisch; endlich, die Entstehung

dieser Körper kann als Entdeckungsmittel für die Gegenwart von Ketonen in organischen Flüssigkeiten benützt werden.

In No. 2 dieses Jahrganges, S. 132 wurde bemerkt, dass das von Hrn. Mendelejeff entworfene natürliche System der Elemente einem von Dr. Odling in Watts' „*Dictionary of Chemistry*" veröffentlichten sehr ähnlich wäre. Ich gab da an, dass die bezügliche Tabelle im Texte des Artikels „*Atomic Weights*" zu finden sei. Dr. Odling lenkte nun jüngst meine Aufmerksamkeit darauf, dass er einige Jahre nach Veröffentlichung jenes Artikels unter der Bezeichnung „*Metals*" in demselben Werke eine mit Mendelejeff's System beinahe identische Zusammenstellung der Elemente gegeben habe.

Nächste Sitzung: Montag, 22. Mai.

Berichtigung.

In No. 7 Seite 417 Zeile 15 von oben anstatt „Blondran de Carollas" lies: „Blondeau de Carolles".

Sitzung vom 22. Mai 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Der Präsident erwähnt, dass die auswärtigen Mitglieder, HH. Mendelejeff aus Petersburg und Engler aus Halle, anwesend sind; ferner als Gäste die HH. Prof. Bunge aus Kiew, Pirelli aus Mailand und Roberts aus Warrington.

Nach Genehmigung des Protocolls werden als auswärtige Mitglieder gewählt:

die Herren

R. Bindschädler, Basel.
Peter Cillis, Karlsruhe.
Dr. Franchimont, Bonn.
Fr. Landolph, Stud. chem., Bonn.
A. Prinzl, Chradzin in Böhmen.
A. Rinne, Dr. phil., Bonn.
H. Schwanert, Professor, Greifswald.

Hr. V Meyer kündigt einen Antrag der HH. Gräbe u. Genossen für die General-Versammlung vom 12. Juni an.

Mittheilungen.

145. Friedr. Mohr: Gegenbemerkungen zu der Mittheilung des Herrn Clausius auf S. 269 dieser Berichte (IV).

(Vorgelegt in der Sitzung vom 24. April von Hrn. C. A. Knop.)

Hr. Clausius bezieht sich an jener Stelle auf zwei von ihm früher publicirte Arbeiten in Pogg. Ann. 87, 501 und 115, 1, um nachzuweisen, dass der von mir gebrauchte Ausdruck, die Magnusschen Versuche über die ungleiche Leitungsfähigkeit der Gase für Wärme seien vollkommen unerklärt, nicht richtig sei. In der ersten Arbeit (Pogg. 87, 501) schliesst sich Hr. Clausius der von Poggendorff schon früher geäusserten Ansicht an, dass das Erkalten eines galvanisch glühenden Drahtes in verschiedenen Gasen nach denselben Gesetzen geschehe, welche Dulong und Petit für das Erkalten eines auf gewöhnliche Weise erhitzten Körpers festgestellt haben. Dieser Vergleich ist jedoch selbst *mutatis mutandis* nicht zutreffend, denn bei Dulong und Petit wird aus der Erkaltungsdauer auf die Wärme-

menge geschlossen, und die Ursache der Wärmeleitung, ob Strahlung ob Leitung, ist gleichgültig; bei dem galvanisch glühenden Drahte ist die Wärme constant, und der Unterschied der Erscheinung liegt in der ungleichen Erhitzung in verschiedenen Gasen. Das zu Erforschende ist die Art der Wärmeleitung und die Ursache ihrer Verschiedenheit. Den Ausgangspunkt bildet die Beobachtung von Grove (Pogg. Ann. 71,194), dass Wasserstoffgas das Glühen eines galvanisch erhitzten Drahtes auslöscht, dass aber Sauerstoff und Kohlensäure als Umgebung das Glühen erhöhen. Dass hier das leichtere Gas das Glühen am meisten verhindert, ist eine Beobachtung; dass man dem leichteren Gase eine grössere Leitungsfähigkeit für Wärme zuschreibt, ist ein Anfang einer Erklärung, aber keine vollständige und keine bewiesene. Hr. Clausius geht (l. c. S. 503) von dem falschen Satze aus ($H = ACJ^2$), dass die im Drahte frei werdende Wärme dem Leitungswiderstand und dem Quadrat der Stromstärke proportional sei. Der Leitungswiderstand spielt bei dem galvanisch glühenden Drahte gar nicht mit, denn man wendet in allen Gasen denselben Platindraht an, hat also immer denselben Leitungswiderstand; und dass die Wärme nicht dem Quadrat der Stromstärke, sondern einfach der Stromstärke proportional sei, geht daraus hervor, dass die Stromstärke dem Zinkverbrauch proportional ist, und ebenso die Wärme dem Zinkverbrauch proportional ist und sein muss. Es würde zu weit führen, diesen Satz hier weiter zu verfolgen, um so mehr, als er auf die vorliegende Frage keinen Einfluss hat. Dass Hr. Clausius den Grove'schen Versuch an jener Stelle „weitläufig besprochen" habe, wie er selbst sagt, will ich nicht in Abrede stellen, dass er aber den Schlüssel dazu gefunden habe, wird man nicht behaupten können.

Die zweite Arbeit, welche Hr. Clausius selbst eine ziemlich ausgedehnte (56 Seiten) nennt, enthält ebensowenig eine vollständige und deutliche Erklärung der Erscheinung. Sie endigt S. 56 mit dem Satze 4:

„Das Wärmeleitungsvermögen ist bei leichteren Gasen grösser als bei schwereren, und muss daher insbesondere beim Wasserstoff bedeutend grösser sein als bei anderen Gasen." Das ist, wie schon erwähnt, eine Beobachtung, aber keine Erklärung, und der Schluss auf den Wasserstoff ist ganz unberechtigt, denn am Wasserstoff ist die erste Beobachtung gemacht worden.

Der dritte Satz: „Die Wärmeleitung ist unabhängig von dem Drucke, unter dem das leitende Gas steht", ist offenbar falsch, und auch das Gegentheil desselben von Hrn. Clausius (Pogg. Ann. 87, 513) als mit der Theorie übereinstimmend bezeichnet, weil Grove (Pogg. Ann. 71, 196) schon die Erfahrung gemacht hatte, dass der Draht in verdünnter Luft heisser wird, als in verdichteter. Wenn überhaupt die Wärmeübertragung durch Anstoss der Gasmolecüle

einerseits an den heissen Draht, andererseits an eine kältere Umgebung stattfindet, so muss sie um so stärker sein, je mehr Gasmolecüle anstossen. Dies wird denn auch durch den Versuch von Grove bestätigt, und es scheint fast, als ob Hr. Clausius seiner mathematischen Entwicklung eine grössere Bedeutung beilege, als dem Versuche von Grove, den er citirt, ohne etwas dagegen einzuwenden. Die rein mathematische Behandlung dieser Fragen, wie sie Hr. Clausius liebt, führt ihn in dem zweiten Aufsatz zur Entwicklung von 60 Gleichungen und 17 Formeln, die aber alle todt bleiben, weil er keine Zahlen hat, um sie in die Gleichungen einzusetzen. Der einzige Fall, wo er zu einer concreten Zahl gelangen will (S. 53), nöthigt ihn, sich auf eine Berechnung von Maxwell zu beziehen, die dieser auf Angaben(!) über Reibung bewegter Luftmassen und über die Diffusion der Gase in Betreff der mittleren Wegelänge der Molecüle angestellt hat. Diese Art von Beweisführung kann kein Vertrauen erregen. Der erste jener 4 von Hrn. Clausius angeführten Sätze besagt: „Die Gase leiten die Wärme bedeutend schlechter, als die Metalle.“ Ich glaube kaum, dass er darauf ein besonderes Gewicht legt, und übergehe ihn deshalb. Die Berechnung der relativen Geschwindigkeit der Gasmolecüle aus ihrem spezifischen Gewicht und der gleichen Spannung (S. 53) geht aus dem allgemeinen Satze hervor, dass die Bewegungsgrösse gleich dem Product aus Masse und Quadrat der Geschwindigkeit ist, und ist sowohl von ihm, von Krönig, Graham, wie von mir und Anderen in gleicher Art entwickelt, ohne dass einer dafür die Priorität in Anspruch nimmt. Die Entwickelung der absoluten Geschwindigkeit auf S. 19 ist mir nicht klar genug. Um die Geschwindigkeit der Molecüle zu bestimmen, heisst es dort, wählen wir irgend eine Richtung, welche mit der xAxe einen Winkel bildet, dessen Cosinus u ist, und betrachten die Molecüle (wie? womit?), welche sich in dieser Richtung bewegen. Ehe ein solches Molecül in unsere unendlich dünne Schichte mit der Abscisse x eintritt, hat es im Allgemeinen seit seinem letzten Zusammenstosse schon einen gewissen Weg durchlaufen. Nennen wir diesen Weg s, so ist die Abscisse des Punktes, wo der letzte Zusammenstoss stattfand, $x-\mu x$ und dadurch die Geschwindigkeit des Molecüls bestimmt (!?), indem nach obiger Annahme (!) die Geschwindigkeit nur von der Abscisse des Stosspunktes und von der Bewegungsrichtung abhängt etc.“ Nach der Gastheorie besitzen die Gasmolecüle eine geradlinige und gleichmässige Bewegung, also an jeder Stelle ihrer Bahn dieselbe Geschwindigkeit, und es kann gar nicht auf den Weg ankommen, den sie seit dem letzten Zusammenstoss zurückgelegt haben.

Es ist nicht einzusehen, wie man auf diesem Wege zu praktischen Resultaten kommen will. Einmal muss doch gemessen werden, wenn gerechnet werden soll. Die Unfehlbarkeit, welche die mathematische

Behandlung in Anspruch nimmt, steht ohne Messungen auf keinen festeren Füssen, als eine andere.

So entwickelt auch Hr. Clausius in Pogg. Ann. 125, 373, 71 Gleichungen und Formeln, welche als für die Anwendung bequem bezeichnet werden, und kommt zuletzt zu zwei Resultaten:

1) Die Energie der Welt ist constant,

2) Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.

Der erste Satz ist nicht neu und von I. R. Mayer mit grosser Bestimmtheit ausgesprochen, und fällt überhaupt mit dem Gesetz von der Erhaltung der Kraft zusammen. Der zweite Satz ist aber nicht wahr, weil er das Entstehen der Welt in der Zeit voraussetzt und zu dem Schlusse nöthigt, dass Dinge (Kraft und Stoff), welche in der Zeit unvergänglich, unvernichtbar sind, in der Zeit sollen entstanden sein. Ausserdem haben wir auf unserer Erde die Umsetzung von Wärme in Kraft (Massenbewegung) seit undenklichen Zeiten im vollkommenen Gleichgewicht mit dem Uebergange jeder Bewegung in Wärme, so dass ein Zustand des Uebergangs aller Bewegung in gleichschwebende Wärme (Entropie) weder durch die Erfahrung bewiesen, noch überhaupt denkbar ist, so lange es Körper giebt, die sich durch Wärme ausdehnen. Gedanken und Begriffe lassen sich mathematisch nicht entwickeln, und es scheint, dass auch auf jener Seite nur mit Wasser gekocht wird.

So ist denn auch der Zusammenhang der Wärmeleitung der Gase mit ihrer molecularen Bewegung und ihrem spezifischen Gewichte nur angedeutet, aber nicht bestimmt bewiesen. Die Bestimmtheit ist erst durch die nachgewiesene Uebereinstimmung der Theorie mit den Versuchen von Magnus hinzugekommen. Wenn Hr. Clausius die Ansicht hatte, dass die Wärmeleitung der Gase vollkommen ihrer molecularen Geschwindigkeit proportional sei, so standen ihm ja die Versuche von Magnus, welche ein Jahr vor seiner zweiten Arbeit in Pogg. Ann. Bd. 112 mitgetheilt waren, ebenfalls zu Gebote, und es ist in der That sehr auffallend, dass er dieser schönen Arbeit mit keiner Silbe erwähnt, welche die einzige ist, die mit bestimmten Zahlengrössen auftritt, die aus blosser Speculation niemals hervorgehen können. Wenn es genügte, aus älteren Arbeiten einzelne Stellen herauszuziehen, worin annähernd ähnliche Ansichten ausgesprochen sind, um Prioritäten zu beweisen, so kann ich Hrn. Clausius mit noch älteren dienen. Im Jahre 1837, also 25 Jahre vor der zweiten Abhandlung des Hrn. Clausius, habe ich in Baumgärtner's und v. Holger's Zeitschrift für Physik folgendes in einer Arbeit über die Natur der Wärme veröffentlicht:

„Die Fortpflanzung der Wärme durch Contiguität ist eine Mittheilung einer Bewegung durch Anstoss, und das Abkühlen ein relatives zur Ruhe kommen."

Und ferner:

„Ein Gas ist ein Körper, dessen Theile so heftig vibriren, dass sie sich fortwährend von einander abzustossen streben, und daraus ist erklärlich, dass jede Gasart durch ihre blosse Gegenwart wie eine perpetuirliche ruckende Kraft angesehen werden kann, und sich auch als solche äussert."

Hier ist ja die Grundlage der ganzen Gastheorie, welche jetzt unter dem Namen von Krönig*) und Clausius**) umläuft, vollständig ausgedrückt und zwar 13 Jahre vor der ersten Publication des Hrn. Clausius, welche in den Februar 1850 fällt. Ich hätte also auch Prioritätsansprüche gegen die Herrn erheben können, und könnte es noch thun, wenn mir die Sache der Mühe werth schiene. Ebensowenig werde ich Hrn. Clausius vorwerfen, dass er diese meine Arbeit nicht gekannt habe. Es findet sich ferner, dass dasjenige, was Krönig und Clausius Gleichgewichtslage genannt haben, schon als Anziehungssphäre in meiner Arbeit vorkommt, wo es heisst: „Ein gasförmiger Körper ist ein solcher, bei welchem die Vibration so erweitert ist, dass die Theile gar nicht mehr innerhalb der Anziehungsgränze kommen und sich nur abstossen. Zwingt man sie aber dennoch, innerhalb der Gränze zu kommen, so ziehen sie sich wieder an und erscheinen als Flüssigkeit; dies ist die Liquidifaction der Gasarten durch Druck."

Es ist nur zu bemerken, dass diese Sätze, welche uns jetzt so geläufig erscheinen, von 1837 sind, während Hr. Clausius noch 1850***) schrieb: „Dazu kommt noch, dass in neuerer Zeit immer noch mehr Thatsachen bekannt werden, welche dafür sprechen, dass die Wärme nicht ein Stoff sei, sondern in einer Bewegung der kleinsten Theile der Körper bestehe. Wenn dieser Satz richtig ist, etc." Woran Hr. Clausius hier schüchtern herantritt, das ist von mir schon 13 Jahre vorher als Vibrationszahl und Vibrationsamplitude, als eine Summe von lebendiger Kraft sehr bestimmt bezeichnet worden, und in diesem Sinne eine Erklärung des Mariotte'schen Gesetzes aus der Zahl der Molecüle, und der Gay-Lussac'schen Regel aus der Grösse der Schwingungen abgeleitet worden. Was endlich die chemische Bewegung betrifft, so ist in sämmtlichen Aufsätzen des Hrn. Clausius auch nicht eine Ahnung derselben zu finden, während sie doch weitaus die grösste Summe der an den Körpern haftenden lebendigen Kraft ausmacht.

*) Pogg. Ann. 99, 315. **) Pogg. Ann. 100, 353. ***) Pogg. Ann. 79, 369.

146. Friedr. Mohr: Ableitung des Verhältnisses der Wärme der Gase bei constantem Druck und Volum aus der mechanischen Wärmetheorie.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 24. April von Hrn. C. A. Knop.)

Bis jetzt existirt nur eine Bestimmung dieses Verhältnisses, und zwar auf indirectem Wege, aus dem Unterschiede der wirklichen Schallgeschwindigkeit gegen die theoretische. Das Verhältniss $\frac{c}{c^1}$ ist darnach = 1,41707 gefunden worden. Direct lässt sich das Verhältniss nicht messen, weil das Gewicht der Gase eine zu unbedeutende Grösse ist gegen die sehr massiven und gut leitenden Wände der Compressionsapparate. Es bleibt deshalb wünschenswerth, dies Verhältniss auch auf einem andern, ganz unabhängigen Wege bestimmen zu können. Dazu bietet uns die mechanische Wärmetheorie ein Mittel dar. Gegeben:

1) 1 Wärmeeinheit = 424 Kilogrammometer (Joule);
2) Spec. Wärme der Luft bei constantem Druck 0,2377 gegen Wasser = 1 (Regnault);
3) Druck der Atmosph. auf 1 Decimeter Quadrat = 103,33 K°;
4) Gewicht eines Liters Luft bei 0° und 760^{mm} = 0,001293 K°

Gesucht: $\frac{c}{c^1}$

Wenn 1 Liter Luft von 0° und 760^{mm} Druck von 0° auf 273° C. erwärmt wird, so dehnt es sich auf das doppelte Volum aus. Wenn das Liter Luft die Form eines Würfels von 0,1 Mt. Seite hatte und sich nur nach oben ausdehnte, so ist dadurch die Atmosphäre um 0,1 Mt. gehoben worden. Die dadurch geleistete mechanische Arbeit wird dann durch 0,1 . 103,33 = 10,333 K° Mt. ausgedrückt, und diese sind = $\frac{10,333}{424}$ = 0,02436 Wärmeeinheiten oder Calorien. Die zur Ausdehnung der Luft auf das doppelte Volum eingetretene Wärme beträgt offenbar

Grade	Kilogr.	Spec. Wärme	
273.	0,001293.	0,22377	= 0,083905 Wärmeeinheiten (c).

Hätte sich die Luft nicht ausgedehnt, so wäre diejenige Wärme weniger verbraucht worden, welche auf die Hebung der Atmosphäre um 0,1 Mt. verwendet worden; es ist also die Wärmemenge bei constantem Volum = 0,083905 — 0,024360 = 0,05959 . (c^1),

$$\text{also } \frac{c}{c^1} = \frac{0,083905}{0,05959} = 1,408.$$

Die Uebereinstimmung zweier auf so ganz verschiedenem Wege gefundenen Zahlen ist sehr befriedigend, und es liegt darin eine Bestätigung des Joule'schen Wärmeaequivalents.

Zwei neuere Versuche, dieses Verhältniss experimental zu bestimmen, gaben zu kleine Zahlen.

Kohlrausch (Pogg. 136, 618) fand 1,302 und Witte (Pogg. 138, 161) fand 1,356. In Erwägung, dass damals nur die eine Bestimmung aus der Schallgeschwindigkeit vorlag, hält Witte seine Zahl 1,35 für den wahren Werth dieses Quotienten. Die oben gegebene Ableitung aus der Wärmetheorie dürfte diesen Schluss hinfällig machen.

---

147. Friedr. Mohr: Die Lehre vom Molecül.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 24. April von Hrn. C. A. Knop.)

Die Discussionen über das Avogadro'sche Gesetz haben eine sehr unerquickliche Form angenommen, nachdem Hr. A. Naumann (S. 272) sich darauf beschränkt, die Behauptungen seiner Gegner „zurückzuweisen" und dann einfach auf seiner Meinung zu beharren.

Es hat auch Hr. Lothar Meyer (S. 25) das Wort ergriffen und erklärt sich mit Hrn. Thomsen einverstanden, dass das Gesetz bis jetzt nur als eine Hypothese anzusehen ist. Es ist dies sehr anzuerkennen, da gerade Hr. L. Meyer durch seine Darstellung in seiner Schrift: „Die modernen Theorieen der Chemie, 1864" wesentlich zur Anerkennung der Molecularlehre in Deutschland beigetragen hat. Derselbe sagt S. 26: „Es ist vom rein physikalischen Standpunkt aus sehr schwierig, um nicht zu sagen unmöglich, die bekannten Thatsachen ohne die Avogadro'sche Hypothese unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen", ferner S. 27: „Die empirischen Beziehungen zwischen Volumen, Druck und Temperatur sind nur begreiflich, wenn man Avogadro's Hypothese annimmt, dass bei gleichem Druck und Temperatur alle Gase eine gleiche Anzahl Molekeln in gleichen Räumen enthalten." S. 30: „Diese Annahme scheint die einzig mögliche zu sein, ja die Avogadro'sche Hypothese dürfte unentbehrlich bleiben, welche Ansicht man auch über das Wesen des Gaszustandes haben möge. Gegen diese Hypothese sind noch niemals erhebliche Gründe geltend gemacht worden. Als nachweislich irrig dürfte sie kaum bezeichnet werden sein." Und: „Beim gegenwärtigen Standpunkt der Wissenschaft kann ihre Annahme nicht wohl verweigert werden."

Wenn nun auch schliesslich die Ansicht Avogadro's von Lothar Meyer nur als Hypothese behandelt wird, so ist doch die Wirkung der gehäuften Behauptungen, dass nur mit ihr etwas begreiflich sei, dass sie die einzig mögliche sei, dass sie unentbehrlich sei und nicht abgewiesen werden könne, der Art, dass daraus sich ein Dogma bilden kann. Es kann deshalb mit Dank anerkannt werden, dass Hr. L. Meyer (S. 25 dieser Berichte) selbst wieder abwiegelt und die Ansicht auf den blossen Rang einer Hypothese zurückführt.

Zunächst sind sämmtliche Aeusserungen über die Unentbehrlichkeit der Avogadro'schen Hypothese nicht stichhaltig, denn die Spannungserscheinungen hängen lediglich von der Masse und der Geschwindigkeit der bewegten Theilchen, aber nicht von ihrer Zahl ab. Ganz unzweifelhaft würde die doppelte Anzahl Individuen vom halben Gewicht bei gleichbleibender Geschwindigkeit genau dieselben Spannungserscheinungen bedingen, wie die halbe Zahl von dem doppelten Gewicht. Es kann deshalb gerechtfertigt erscheinen, die ganze Frage nachdem sie durch die gegenseitigen Erörterungen in ein neues Licht gestellt ist, von theoretischer und praktischer Seite noch einmal ins Auge zu fassen. Die Theorie der Molecüle fand ihre wesentlichste Stütze in dem Verhalten von Chlor- und Wasserstoff bei ihrer Verbindung zu Salzsäure. 1 Volum Chlor und 1 Volum Wasserstoff verbinden sich zu 2 Volum Salzsäuregas. „Sollen nun", sagt Avogadro, „alle drei Gase in gleichen Räumen eine gleiche Anzahl Molecüle enthalten, so müssen nach der Verbindung zweimal so viel Molecüle Salzsäure vorhanden sein, als vorher Molecüle Chlor oder Wasserstoff vorhanden waren; folglich kann jedes Molecül Salzsäure nur ein halbes Molecül eines jeden Bestandtheils enthalten. Demnach besteht jedes Molecül Chlor oder Wasserstoff aus mindestens zwei Atomen." Hierbei ist die erste Frage, warum sollen gleiche Volumina Gase eine gleiche Anzahl wägbarer und mechanisch trennbarer Theile enthalten. Die Ansicht, die bewiesen werden soll, wird vorausgesetzt, und daraus die Schlüsse gezogen. Da die Gase sich durchdringen, so ist vor der Verbindung in jedem Volum $\frac{1}{2}$ Vol. Chlor und $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff enthalten; nach der Verbindung findet dasselbe statt, da eine Raumveränderung nicht eintritt, nur sind je 2 Atome der beiden Stoffe zu Salzsäure verbunden.

Sinnlich betrachtet erscheint uns das Schema:

1 Mol. Chlor.	1 Mol. Wasserstoff.	2 Mol. Salzsäure.
Cl Cl	H H	Cl H Cl H

Hier ist der Bedingung genügt, dass in den 2 Vol. Salzsäure ebensoviel Körperchen ClH vorhanden seien, als vorher Doppelatome oder Molecüle von Cl und H vorhanden waren.

Betrachten wir nun denselben Vorgang nach den Lehren der mechanischen Theorie. Wenn man 1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoff bei gleichbleibendem Druck mengt, so dass sie 2 Vol. füllen, so bewegen sich die hypothetischen Einzelkörperchen ganz unabhängig von einander. Sie springen sowohl von den Wänden als von sich selbst ab. In der Raumeinheit sind jetzt nur halb soviel Einzelkörper von jedem Gase vorhanden, als vorher in 1 Vol. enthalten waren. Die hellgrüne Farbe des Gemenges zeigt sowohl die Verdünnung als

die Abwesenheit jedes chemischen Eingriffs an. Leiten wir nun die Verbindung durch zerstreutes Tageslicht oder einen electrischen Funken ein, so entsteht eine bedeutende Menge Wärme, aber nach dem Abkühlen auf die vorige Temperatur ist Volum und Spannung ganz unverändert geblieben. Für jedes Gramm Wasserstoff (etwa 11,2 Liter) sind 23,783 Wärmeeinheiten ausgetreten. Druck- und Wärmeverhältnisse sind unverändert geblieben, denn das salzsaure Gas folgt dem Mariette'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz. Der Wärmeverlust kann also nur auf die chemischen Qualitäten bezogen werden: das neue Gas ist vollständig zu einer Flüssigkeit durch Druck verdichtbar, während vorher nur ein Bestandtheil (das Chlor) verdichtbar war.

Auf S. 86 dieser Berichte ist entwickelt, wie aus der gleichen Spannung und dem specifischen Gewichte der Gase die relative Geschwindigkeit der schwingenden Körpertheilchen berechnet werden kann, und zwar ohne Beziehung auf deren Zahl, weil man davon nichts wissen kann. Darnach ist die Geschwindigkeit des Wasserstoffs = 100, die des Chlors = 16,7. Wäre bei der Verbindung keine Wärme ausgetreten, so würde die Geschwindigkeit der Salzsäure $\frac{100 + 16,7}{2} = 58,35$. Sie ist aber nur 23,4. Dieselbe Bewegung würde allerdings auch dem Chlorknallgase vor der Vereinigung zukommen, da sich das specifische Gewicht durch die Verbindung nicht ändert. Es würde dann in 2 Vol. Salzsäuregas 1 Atom Salzsäure vorhanden sein, und dies Verhältniss würde in allen Fällen stattfinden, wo keine Condensation stattfindet, und das Atom Salzsäure würde gleich dem Gewicht von 1 Atom Cl und 1 Atom H sein. Es ist dies die ältere bis zur Aufstellung und Annahme der Avogadro'schen Hypothese allgemein übliche Ansicht. Es liegt darin nicht die geringste Schwierigkeit die Spannungserscheinungen zu erklären, da dieselben, wie wir gesehen, selbst nach Austritt von 23,783 Wärmeeinheiten ganz ungeändert bleiben, und nur die chemische Natur des Gasgemenges sich geändert hat.

Man hat ferner in dem Ausdruck „Atom Salzsäure" einen logischen Fehler oder Widerspruch finden wollen, da dieselbe offenbar aus 2 Körpern besteht, die wieder getrennt werden können. Trennt man aber das Atom Salzsäure, so hört es auf Salzsäure zu sein, und insofern ist es ein Untrennbares, ein Atom. Es ist wie mit dem Individuum, was auch getheilt werden kann, aber mit Verlust des Begriffes. Untersuchen wir nun, welche mechanische Nothwendigkeiten der Begriff Molecül mit sich führt.

Wir kennen zweierlei Art von Aggregation: 1) die chemische und 2) die mechanische. Die chemische Vereinigung zweier verschiedenen Elemente nach bestimmten Proportionen ist immer mit Veränderung

der Eigenschaften beider Körper verbunden, und in den meisten Fällen tritt dabei Wärme aus, in einigen auch (Schwefelkohlenstoff, Kalium-Natrium, Salzlösungen etc.) tritt Wärme ein. Der Begriff des Molecüls hat mit dieser Art der Vereinigung nichts zu thun, da hier nur ungleichartige Dinge gemeint sind.

Die mechanische Aggregation von Theilchen desselben Elements nennen wir Cohäsion, und diese ist immer mit Austreten von Bewegung in Gestalt von Wärme verbunden. Die Vereinigung zweier Atome desselben Körpers zu einem Molecül konnte nur auf diese Aggregation zurückgeführt werden. Allein wir haben keinen Beweis, dass wirklich eine solche Vereinigung stattfindet, noch dass dieselbe mit Austreten von Wärme verbunden ist. Dieser letzte Fall darf auch eigentlich nicht stattfinden, denn er würde voraussetzen, dass dasselbe Gas als Molecül eine geringere Spannung, als wie aus Atomen bestehend, besässe. Vereinigen sich also 2 Atome zu einem Molecül ohne Verlust von Wärme, so bleiben alle Spannungserscheinungen vollkommen ungeändert, denn die halbe Anzahl doppelt so schwerer Körper hat bei gleicher Geschwindigkeit eben so viel lebendige Kraft, als die ganze Anzahl von einfachem Gewicht. Nun haben wir aber in der ganzen Natur keinen Fall, dass Cohäsion ohne Austreten von Wärme entsteht. Alle einfachen Gasarten mechanisch gemengt sind indifferent gegen einander, d. h. die kleinsten Körperchen stossen sich einander ab, wie sie auch von den Wänden des Gefässes abspringen. Hier würden wir eine Vereinigung zweier Atome sogleich bemerken, nicht sowohl an dem Austreten von Wärme, als an den veränderten Eigenschaften (Farbe, Spannung) der Gase.

Was sollte nun für ein Grund vorhanden sein, dass je 2 Atome desselben Elements sich aneinander legen, ohne in ihren Bewegungserscheinungen die geringste Veränderung zu erfahren. Ferner ist nicht einzusehen warum nur 2, und nicht 3 und 4 Atome sich zu mechanischen Individuen vereinigen, wenn sie durch diese Vereinigung gar nicht an ihren Qualitäten verlieren. Bei der Vereinigung verschiedener Elemente zu einem chemischen Individuum ist die ursprünglich verschiedene Art der Molecularbewegung der letzte Grund, dass sie sich unter Entwickelung von Wärme vereinigen wenn die Bedingungen der Vereinigung (höhere Temperatur) herbeigeführt werden. Bei Atomen derselben Art fällt dieser Grund weg, und es bleibt uns nur die Cohäsion übrig. Allein die Cohäsion hat keine Grenze der Vereinigung, wie die chemische Verbindung sie in der Sättigung hat, worüber hinaus nichts mehr aufgenommen wird. Es ist also kein Grund aufzufinden, warum nur je 2 Atome sich zu einem Molecül vereinigen sollen, denn die äusseren Theile dieser Vereinigung müssen sich nach der Vereinigung gerade so verhalten, wie die inneren, an welchen sich die Atome berühren. Das ist aber bei einer chemischen Verbindung

ganz anders. Das Wasserstoffatom im Wasser hat eine ganz andere Molecularbewegung als im freien Zustande, weil bei der Vereinigung viel Wärme ausgetreten ist, und ein herantretendes freies Atom Sauerstoff sich mit dem seiner natürlichen Bewegung beraubten (gebundenen) Atom Wasserstoff nicht weiter ausgleichen kann. Es ist also kein Grund vorhanden, dass freier Sauerstoff auf den Wasserstoff im Wasser noch solle wirken können. Wenn nun die Bildung des Molecüls blos auf einer mechanischen Vereinigung zweier ganz gleichartigen Körper beruht, so kann man die Frage stellen, wie sich diese Gruppe zu einer höheren Temperatur verhalte. Bis jetzt haben wir die Cohäsion sämmtlicher Körper, etwa mit Ausnahme des Kohlenstoffs, durch erhöhte Temperatur auflösen können. Sollen nun die Atome des flüchtigsten aller Körper, des Wasserstoffs, in ihrer Molecularform diesem Agens widerstehen, dem sich Platin und Eisen fügt? Offenbar muss man dies annehmen, wenn man das Molecül für diejenige kleinste Grösse hält, die im freien Zustande, d. h. mit der ihr zukommenden Summe von Bewegung, bestehen kann. Wenn die Molecüle*) der einfachen Körper sich von denen der zusammengesetzten nur dadurch unterscheiden, dass sie aus der Aneinanderlegung gleichartiger Atome bestehen, während bei den zusammengesetzten Körpern ungleichartige Körper zu einem Molecül vereinigt sind, so übersieht man, dass bei der chemischen Verbindung zweier verschiedener Atome ein Grund in der verschiedenartigen Molecularbewegung liegt, die sich durch Austreten von Wärme zu erkennen giebt, während bei gleichartigen dieser Grund wegfällt. Es lassen sich ferner die ungleichartigen Atome einer Verbindung durch Hitze oder den electrischen Strom dissociiren, und das soll bei der Gruppirung der Molecüle unzulässig sein.

Avogadro**) nimmt den Fall an, dass die Verbindung das vierfache Volum eines Bestandtheils annehme. Für diesen Fall müsse das Molecül sich in 4 Theile spalten, also aus 4 Atomen bestehen, und die Zahl der Molecüle wäre die 4fache von der Zahl Molecüle des einen Bestandtheils. Dieser Fall kommt bei Phosphor- und Arsenwasserstoff vor. 1 Vol. Phosphordampf und 6 Vol. Wasserstoff geben 4 Vol. Phosphorwasserstoff. Setzt man $P = 31$ und $H = 1$, so ist die Formel nach dem analytischen Resultat PH_3. Da nun in den Verbindungen Atome und nicht Molecüle der Elemente angenommen werden, so müsste man das Phosphoratom $= \frac{31}{4} = 7{,}75$ setzen, und mit diesem Atomgewicht würde die Formel des Phosphorwasserstoffs P_4H_3 werden. Die 6 Vol. Wasserstoff = 6 Mol. = 12 At. sind in 4 Vol. enthalten, also in einem Volum $\frac{12}{4} = 3$ Atome.

*) Kekulé, Lehrbuch 1, 97.
**) Loth. Meyer, Die modernen Theorien, S. 22.

Folgerichtig würde dann Phosphorsäure P_4O_5 werden. Es sind dies alles Folgen einer willkürlich aufgestellten Hypothese. Was man gewöhnlich Begründungen nennt, sind nur fernere Hypothesen zur Stützung der ersten. Jede „Schwierigkeit" beseitigt man mit einer Hypothese; womit beseitigt man aber die Hypothese?

Wir kennen mit Bestimmtheit drei verschiedene Fälle des nämlichen Verhaltens der Gase bei ihren Verbindungen, indem jene Beispiele, wo Kohlenstoff, Lithium, Bor, Titan, Zinn in gasförmigen Verbindungen auftreten, hier nicht zur Sprache kommen können, weil man diese Körper für sich nicht in Gasform kennt.

Nehmen wir die Voraussetzungen der Moleculartheorie vorläufig an und bezeichnen wir das Molecül, wie früher das Doppelatom mit dem durchstrichenen Buchstaben, also $\mathbf{H} = H_2$, $\Theta = O_2$, $\mathbf{N} = N_2$, so stellen sich diese drei Fälle wie folgt:

1) Die Gase verdichten sich nach der Verbindung gar nicht. In diesem Falle sind von jedem Element gleiche Volumina vorhanden, wie bei den Wasserstoffsäuren. 1 Vol. Chlor $= Cl = Cl_2$, und 1 Vol. Wasserstoff $= \mathbf{H} = H_2$. Nach der Verbindung haben wir 2 Vol. Salzsäure $= Cl_2H_2$, also in einem Volum nach der Theorie ClH, welche nun jetzt als 1 Mol. Salzsäure gelten. Da diese in Cl_2H_2 zweimal enthalten sind, so ist die Zahl der Salzsäuremolecüle doppelt so gross, als Molecüle eines einzelnen Elementes vorhanden waren, und das Gewicht jedes Molecüls die Summe von je einem halben Molecül = 18,25.

2) Die Volumina contrahiren sich von 3 auf 2 wie bei Wasser. Wir haben $\Theta = O_2$ und $2\mathbf{H} = H_4$, also in 2 Volumen Wasserstoff O_2H_4, in einem Volum OH_2. Die Zahl der Molecüle ist also doppelt so gross, als in dem Gase, welches mit 1 Vol. eingeht, und ihr Gewicht die Hälfte von 1 Molecül Sauerstoff und 1 Molecül Wasserstoff, also $= \frac{16+2}{2} = 9$.

3) Die Volumina contrahiren sich von 4 auf 2, wie bei Ammoniak. 1 Vol. Stickstoff $= \mathbf{N} = N_2$ und 3 Vol. Wasserstoff $= 3\mathbf{H} = H_6$. Nach der Verbindung sind 2 Vol. Ammoniak vorhanden mit N_2H_6, also in 1 Vol. NH_3. Die Zahl der Ammoniakmolecüle beträgt eben so viel als Stickstoffmolecüle in 1 Vol. waren, da die N_2H_6 in 4 Vol. enthalten waren, und jetzt in 2 enthalten sind.

Gegen diese Anschauung lassen sich in Kürze folgende Einwendungen erheben:

1) Sie nöthigt uns Molecül und Atom durch verschiedene Zeichen zu unterscheiden.

2) Das Moleculargewicht ist in den beiden ersten Fällen nicht die Summe der Bestandtheile, sondern nur die Hälfte der Summe, und

die Zahl der Molecüle die doppelte von der Zahl der Molecüle eines Elementes.

3) Die angenommene Vereinigung zweier Atome zu einem Molecül hat keinen physikalischen Grund und keinen Beweis in der Erfahrung, und es ist nicht einzusehen, warum das Molecül die kleinste Grösse sein soll, die für sich bestehen kann, wenn die Molecüle bei ihrer Entstehung aus Atomen weder Bewegung verlieren noch ausgeben.

4) Es ist nicht abzusehen, warum sich nur 2 und nicht mehr Atome zu einem Molecül vereinigen sollen.

5) Es ist nicht zu begreifen, warum die Molecüle nicht durch erhöhte Temperatur in Atome zerfallen sollen.

6) Die Vereinigung zweier Atome in einem Molecül soll ohne Wärmeentwickelung vor sich gehen, wozu wir kein analoges Beispiel kennen.

7) Man ist wegen der analytischen Resultate genöthigt, die Molecülform auch für diejenigen Stoffe, die man nicht in Dampfform kennt, anzunehmen.

8) Phospor und Arsen machen eine unerklärliche Ausnahme. Der Phosphordampf ist bei hoher Temperatur nicht 31 mal, sondern 62 mal, und Arsen nicht 75 mal, sondern 150 mal so schwer, als ein Volum Wasserstoff bei derselben Temperatur. Darnach muss man im Phosphor- und Arsenwasserstoff 6 Vol. Wasserstoff mit je 1 Vol. eines dieser Gase verbunden ansehen, während in dem analogen Ammoniak nur 3 Vol. Wasserstoff vorkommen. Wenn sich 1 Vol. Phosphordampf mit 6 Vol. Wasserstoff zu 4 Vol. verdichten, so muss das Phosphormolecül aus 4 Atomen bestehen, damit in jedem Volum Phosphorwasserstoff 1 Atom Phosphor sein könne. Die 6 Volum Wasserstoff enthalten 6 Molecül = 12 Atom Wasserstoff, also in 4 Phosphorwasserstoff $\frac{12}{4}$ = 3 Atom Wasserstoff oder $1\frac{1}{2}$ Molecül.

9) Die von Deville und Troost angeblich bei 1040° C. gefundene Dampfdichte des Schwefels von 2,2 stimmt nicht mit der von Mitscherlich gefundenen von 6,6, obgleich die experimentalen Beweise für beide Zahlen mindestens gleich sicher sind. L. Meyer *) hält es nicht für unwahrscheinlich, dass bei niederen Temperaturen nicht 2, sondern 6 Atome in einem Molecül vereinigt sind, die sich bei einer höheren Temperatur in 3 kleinere Gruppen von je 2 S spalten. Warum zerfällt denn der viel flüchtigere Wasserstoff bei Weissglühhitze nicht auch in Atome? Auf diese Weise kann man freilich viel erklären, wenn man die Eigenschaften des Körpers wie Wachs für jedes Element zurechtknetet, um ein allgemeines Gesetz für alle Körper giltig zu machen. Mitscherlich's Schwefeldampf

*) l. c. S. 37.

von dicht über dem Siedepunkt muss einen ganz anderen Ausdehnungsquotienten, als den Gay-Lussac'schen haben, wenn er bei 1040° C. auf die Dichte von 2,2 herabgekommen sein soll. Und dennoch konnte diese Dichte nur mit der Gay-Lussac'schen Zahl 0,00366 berechnet werden, weil wir keine andere kennen. Danach stünde zu vermuthen, dass diejenigen Dämpfe, welche bei geringem Temperaturüberschuss über den Siedepunkt normale Dampfdichten gegeben haben, bei weit höheren Wärmegraden ganz abnormale geben würden.

10) Das Quecksilber allein soll kein Molecül haben, oder bei ihm Molecül mit Atom zusammenfallen.

11) Man muss Molecüle annehmen, die aus 1 Atom (Quecksilber, Cadmium?), aus 2 Atomen (Chlor, Wasserstoff, Sauerstoff etc.), aus 4 Atomen (Phosphor, Arsen, Antimon?) oder aus 6 Atomen (Schwefel, Selen?) bestehen. Da würde es viel einfacher sein anzunehmen, dass 1 oder 2 oder 4 Volumen 1 Atom der Verbindung enthielten. Alle Unzuträglichkeiten, die man bei den Volumen beobachtet hat, werden hier einfach dem Molecül zugewiesen.

12) Was wird überhaupt durch die Annahme des Molecüls gewonnen, wenn diese Hypothese mit so vielen Annahmen und Ausnahmen erkauft werden muss, während Spannungs- und Wärmeerscheinungen sich sehr gut ohne das Molecül erklären lassen.

Der Beweis, dass die Molecüle aus je 2 Atomen bestehen, wird auch durch die Behauptung geführt, dass niemals weniger als 2 Atome in Wirkung treten, und dass, wenn mehr als 2 Atome (Chlor) einwirken, die Anzahl der Atome stets eine paare sei. Durch das beliebte Verdoppeln der Atomgewichte entstehen nothwendig Formeln und Zahlen, die sich durch 2 ohne Rest theilen lassen. Die zum Beweise aufgeführten Zersetzungsformeln entsprechen nothwendig sämmtlich dieser Bedingung. Da man aber annimmt, dass das freie Chlor aus Molecülen zu je 2 Atomen bestehen soll, so kann ein einzelnes Atom gar nicht vorkommen. Man nimmt das als Beweis, was man als eine Vorbedingung vorausgesetzt hat.

z. B. Essigsäurehydrat Chloressigsäure

$$C_4H_3O_3, HO + 2Cl = C_4H_2ClO_3, HO + ClH.$$

In diesem Falle entstehen zweierlei chlorhaltige Körper, die Chlorsäure, welche Chlor an Stelle des Wasserstoffs, und Salzsäure, welche Chlor an Stelle des Sauerstoffs enthält. Es ist unzweifelhaft, dass wenn sich die Salzsäure nicht bilden könnte, auch keine Chloressigsäure entstehen würde. Dieser Fall tritt jedesmal ein, wenn Chlor den Wasserstoff ersetzt. Dass also hier 2 Atome Chlor eintreten müssen, ist Folge der Zersetzung, aber nicht die Eigenschaft des Molecüls.

ferner: Elayl Oel d. h. Ch.

$$C_4H_4 + 2Cl = C_4H_2Cl.$$

Es ist aber gar kein Grund vorhanden, das Elayl nicht auch C_2H_2 zu schreiben, und dann ist $C_2H_2 + Cl = C_2H_2Cl$, oder will man es CH schreiben, so ist $2(CH) + Cl = C_2H_2Cl$. Dass man das Elayl C_4H_4 schreibt, ist schon eine Consequenz der Molecular-theorie, und diese kann man nicht zum Beweise derselben Theorie aufstellen.

Die Dampfdichte des Elayls ist 0,9688 und die des Wasserstoffs 0,0692; nun ist $\frac{0,9688}{0,0692} = 14 = C_2H_2$ und 1 Vol. Elaylgas enthält 1 Atom. Hat man aber vorher die Atome bereits verdoppelt, so ist $C_2H_2 = 28$ und 2 Volume enthalten 1 Atom.

$JK + Cl = ClK + J$. Hier reicht 1 Atom Chlor zur Zersetzung hin, und wendet man mehr Chlor an, so entsteht Chlorjod in wechselnden Verhältnissen. Will man ein Doppelsalz von Jod zersetzen, etwa HgJ, KJ, so müssen nothwendig 2 Atome Chlor zur Zersetzung vorhanden sein.

Aus so willkürlichen Annahmen kann man unmöglich einen Schluss auf die verborgensten Eigenschaften der Materie machen, und nicht daraus schliessen*), „dass die geringste Menge Chlor, welche in freiem Zustande existiren kann, zwei Atome Chlor enthält, dass also ein Molecül Chlor aus 2 Atomen Chlor besteht."

Die Molecularchemie ist die Binärchemie in des Worts verwegenster Bedeutung.

Die Dampfdichte giebt eigentlich nichts als das specifische Gewicht eines Gases im Zustande eines ideellen Gases. Alle Schlüsse auf die Grösse des Molecüls oder Atoms sind nur Voraussetzungen und zwar willkürliche.

Nehmen wir z. B. die Polymeren, die zugleich Isomere sind, Methylen, Aethylen, Propylen, Butylen, Amylen, Paramylen etc., so enthalten alle diese gleich viel Atome Kohlenstoff und Wasserstoff in ungleicher Verdichtung.

Nimmt man die Dampfdichten dem Atom- oder Moleculargewicht entsprechend, so folgen die Formeln C_2H_2, C_4H_4, C_6H_6 etc.

Beim Verbrennen geben alle gleichviel Kohlensäure und Wasser und müssten also auch gleichviel Verbrennungswärme entwickeln. Das ist aber nicht der Fall. Von denjenigen, deren Verbrennungswärmen untersucht sind, haben Favre und Silbermann folgende Resultate erhalten:

1 Grm.			entwickelt
Aethylen	(C_4H_4)	11858	Wärmeeinheiten,
Amylen	$(C_{10}H_{10})$	11401	„
Paramylen	$(C_{20}H_{20})$	11363	„
Metamylen	$(C_{40}H_{40})$	10923	„

*) Kekulé, I., 101.

Der Unterschied der beiden äussersten beträgt 935 Wärmeeinheiten. Man kann denselben nicht dadurch erklären, dass mehr Atome in 1 Vol. seien, sondern dass in der Gewichtseinheit weniger chemische Bewegung ist, welche die Verdichtungsfähigkeit, aber nicht die Spannungserscheinungen im ideellen Gaszustande bedingt. Man kann sich diese Polymeren als Isomere von der Formel CH vorstellen, die nur mit ungleichen Mengen chemischer Bewegung begabt sind, und dass diese darin enthalten sind, leidet nach dem Gesetz d. E. d. Kr. keinen Zweifel, weil sonst alle Bedingungen gleich sind, und die 935 Wärmeeinheiten nicht aus Nichts entstanden sein können.

Die moderne Chemie, welche von diesen Beziehungen keine Kenntniss nimmt, wird sich vergeblich nach einer Erklärung umsehen, wenn sie sich nicht auf die von mir eingeschlagene Bahn begiebt. Es ist tausendmal sicherer, dass diese Körper ungleiche Verbrennungswärmen, und zwar steigend mit der Flüchtigkeit, besitzen, als dass es materielle Molecüle oder Atome giebt. Die Verbrennungswärme ist keine constante Grösse für die Gewichtseinheit, wie Kopp angenommen hat, sondern sie ist wechselnd nach den Eigenschaften des verbrennlichen Körpers, wie ich schon früher an den Allotropieen des Phosphors, Schwefels, Kohlenstoffs etc. nachgewiesen habe, und wie es sich nun auch hier bei den isomeren organischen Körpern herausgestellt hat.

Bestimmt man die Verbrennungswärme für 1 Grm. Sauerstoff, so ergiebt sich

bei Holzgeist	3538	Wärmeeinheiten,
„ Alkohol	3442	„
„ Amylalkohol	3285	„

Diese Alkohole sind nach der Formel $C_{2n} H_{2n+2} O_2$ zusammengesetzt. Rechnet man für die 2 Atome Sauerstoff 2 Atome Wasserstoff ab, so sind bei allen $C_{2n} H_{2n}$ d. h. gleichviel Atome Kohlenstoff und Wasserstoff zu oxydiren. Sie müssten also auch für die gleiche Menge Sauerstoff gleiche Verbrennungswärme ausgeben. Vergleicht man die Siedepunkte

bei Holzgeist	60° C.
„ Alkohol	78° C.
„ Amylalkohol	132° C.

so steigt auch hier die Verbrennungswärme umgekehrt wie der Siedepunkt. Je flüchtiger eine Verbindung ist, um desto leichteres Gas giebt sie, desto weniger Wärme bedarf sie um Gas zu bilden bei gleicher Zusammensetzung.

Allgemein sind die Spannungserscheinungen der Gase der Temperatur proportional, d. h. von der Wärmebewegung abhängig, dagegen die Verdichtungsverhältnisse, wobei chemische Bewegung in gemeine Wärme übergeht, beruhen auf der chemischen Bewegung allein. Einen Beweis hat uns schon das Chlorknallgas gegeben, bei welchem

Druck und Ausdehnung genau dieselben sind vor und nach der Verbindung, dagegen die Verdichtung ganz verschieden. Ebenso sind die genannten Isomeren weit über ihrem Siedepunkt vollkommene Gase, aber von ungleicher Dichtigkeit und ungleichem Verdichtungspunkt. Ihre Unterschiede erklären sich durch ungleiche Mengen anhaftender chemischer Bewegung, die durch die Verbrennung nachgewiesen wird, aber nicht durch die Grösse des Atoms oder Molecüls.

Das Dulong-Petit'sche Gesetz gilt für eine grosse Anzahl einfacher Körper, aber nicht mehr für zusammengesetzte Körper. Die Atomwärme, welche bei den Elementen um 6 herum steht, steigt bei Salzen, Oxyden, Chloriden ausserordentlich und geht bei Doppelsalzen bis zu 350. Hier ist entschieden nachgewiesen, dass was für Elemente gilt, für Verbindungen nicht mehr gilt. Der Fehler der Avogadro'schen Hypothese beruht eben darauf, dass eine Annahme, welche für die einfachen Gase eine grosse Wahrscheinlichkeit hat, auch für die zusammengesetzten gelten soll. Die ungleichen Verdichtungsverhältnisse nöthigten zur Spaltung des Molecüls in Atome, und dadurch zur Annahme einer grossen Zahl hypothetischer Sätze. Nimmt man, wie beim Dulong'schen Gesetz an, dass die Avogadro'sche Hypothese für die einfachen Gase gilt, aber nicht für die zusammengesetzten, so enthalten diese Gase in 1 Volum 1 Atom; Salzsäure, Wasser, Ammoniak enthalten in 2 Volum 1 Atom, und Phosphorwasserstoff in 4 Volum. Eine solche Verschiedenheit hat man ja trotz dem Avogadro'schen Gesetz für organische Körper beibehalten. Durch diese Beschränkung der Hypothese fällt die Nothwendigkeit weg, Molecül und Atom zu unterscheiden, es fallen alle die obigen Einwendungen ab, das Atom wird gleich der Summe seiner Bestandtheile, und die ganze Moleculartheorie erscheint als eine sehr überflüssige Episode, welche der Wissenschaft nicht den geringsten Nutzen gebracht hat.

---

148. C. Gräbe: Ueber die Ortsbestimmung aromatischer Verbindungen.

(Eingegangen am 19. Mai, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die von Hübner*) vor Kurzem veröffentlichten Bemerkungen über die Ortsbestimmung der aromatischen Bisubstitutionsderivate veranlassen mich, mit einigen Worten auf die vor ungefähr drei Jahren von mir über die Stellung der Carboxyle**) in den drei isomeren Phtalsäuren ausgesprochenen Ansichten zurückzukommen.

*) Ann. Chem. Pharm. 158, 88.
**) Ann. Chem. Pharm. 149, 26.

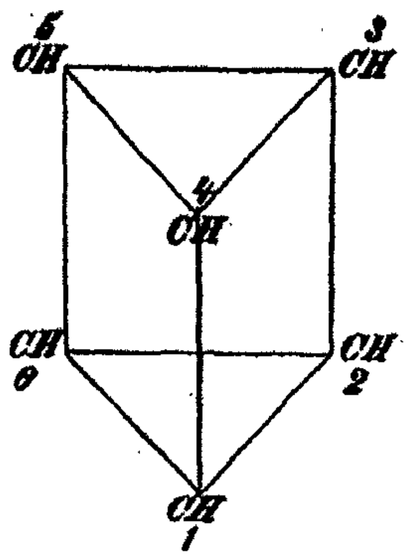
Aus der Constitution des Naphtalins hatte ich die Schlussfolgerung gezogen, dass in der Phtalsäure die Carboxyle mit benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden seien, und gelangte mit Berücksichtigung der von Baeyer aufgestellten Constitutionsformel des Mesitylens zur Ortsbestimmung der drei Benzolbicarbonsäuren. Bei Herleitung dieses Resultates ging ich von der Kekulé'schen Benzolformel mit ringförmiger und abwechselnd einfacher und doppelter Bindeweise der Kohlenstoffatome als einer gegebenen Grundlage aus. Als später von verschiedenen Seiten Modificationen dieser Formel vorgeschlagen wurden, hielt ich es nicht für nothwendig, jene Ortsbestimmung von Neuem zu besprechen. Der erste Grund hierzu stützte sich auf die Ansicht, dass, unseren augenblicklichen Kenntnissen nach, keine der abgeänderten Formeln des Benzols derjenigen, der Kekulé von Anfang an den Vorzug gab, als gleichberechtigt an die Seite gestellt werden darf, da keine ausser dieser allen sicher festgestellten Thatsachen in gleichem Maasse Rechnung trägt*) Für mich ist daher diese Formel kein unbewiesenes Bild der Kekulé'schen Theorie, sondern der vollständigste und richtigste Ausdruck derselben, und deshalb glaube ich, dass man dieselbe trotz den Bemerkungen Hübner's in ihrer ursprünglichen Form zu weiteren Schlussfolgerungen benutzen darf.

Ein Zurückkommen auf die Ortsbestimmung erschien mir aber vor Allem aus einem wichtigeren Grunde überflüssig. Wir sind so glücklich, durch die Arbeiten von Hübner und Petermann über die Bromnitrobenzoesäuren Thatsachen erhalten zu haben, die die Richtigkeit der von mir hergeleiteten Stellung der Carboxyle in den Benzolbicarbonsäuren ganz allgemein für die verschiedenen Modificationen der Benzolformel beweisen, wenn man, wie es auch Hübner thut, die aus der Constitution des Naphtalins sich ergebende Folgerung, dass die Carboxyle der Phtalsäure mit zwei in directem Zusammenhang stehenden Kohlenstoffatomen verbunden sind, als richtig anerkennt. Wie Ladenburg**) zuerst hervorhob, ergiebt sich als Consequenz der Bildung zweier Bromnitrobenbenzoesäuren aus der der Oxybenzoesäure entsprechenden Brombenzoesäure und aus der Ueberführung jener beiden Säuren in dieselbe Amidobenzoesäure, und zwar in die Anthranilsäure, für die Parareihe die Stellung 1,4. Diese Schlussfolgerung, welche ich hier nicht nochmals auseinandersetzen will und die ich für völlig unangreifbar halte, wenn man nicht molekulare Umlagerungen zu Hülfe nimmt, ist unabhängig davon, ob man von der Kekulé'sche Formel oder einer der modificirten aus-

*) Die Bildung und das Verhalten der Additionsproducte scheinen mir sich nur bei Annahme der abwechselnd einfachen und doppelten Bindung ungezwungen erklären zu lassen. (Vergl. Kekulé, diese Berichte II. 364.)

**) Diese Berichte II., 140.

geht. Da nun die Terephtalsäure in die Parareihe gehört, so nehmen in ihr die Carboxyle die Plätze 1,4 ein.



Von den beiden benachbarten Stellungen 1,2 und 1,4, welche bei Annahme der prismatischen Formel als verschieden angesehen werden müssen, indem sich sonst die drei isomeren Reihen nicht erklären lassen, bleibt für die Phtalsäure nur die Stellung 1,2 übrig, welche bei der Kekulé'schen Formel sich aus der Naphtalinconstitution, wie ich früher zeigte, direct ergiebt. Es lässt sich ebenso leicht nachweisen, dass auch für die anderen Formeln, die den wichtigsten Principien der Kekulé'schen Theorie Rechnung tragen, die angeführten Betrachtungen zu dem Resultat führen, dass die Stellung der Phtalsäure 1,2 und die der Terephtalsäure 1,4 ist. Die Isophtalsäure kann demnach nur 1,3 sein, was auch durch die Constitution des Mesitylens bewiesen wird.

Da diese Auseinandersetzungen nichts Neues enthalten, sondern nur die Betrachtungen aus meiner Abhandlung über Naphtalin und aus Ladenburg's Bemerkungen zur aromatischen Theorie zusammenstellen, und ausserdem noch kürzlich von V. Meyer in seiner schönen Arbeit über zweifach substituirte Benzole die Ortsbestimmung ausführlich dargelegt und weiter entwickelt worden ist, so wäre ich nicht auf dieselben zurückgekommen, wenn mich Hübner's Abhandlung nicht dazu veranlasst hätte. Da gerade Hübner die werthvollen Thatsachen über die Bromnitrobenzoesäuren aufgefunden hat, so erschien es mir nöthig, darauf hinzuweisen, dass der Ausspruch, die Ortsbestimmung der Benzolbicarbonsäuren sei von einem bestimmten Bild der Benzolformel abhängig, nicht mehr zutrifft, wenn man seine eigenen Versuche in Betracht zieht.

Adoptirt man überhaupt die Kekulé'sche Theorie und den von mir aufgefundenen Beweis, dass das Naphtalin aus zwei Benzolgruppen mit zwei gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen besteht, so muss man, meiner Ansicht nach, bei Berücksichtigung der Versuche von Hübner und Petermann, obige Ortsbestimmung als ebenso zuverlässig ansehen, wie jene beiden Hypothesen, aus denen sie sich vollkommen logisch herleitet.

Die vorhergehenden Betrachtungen veranlassen mich noch, eine die Benzolbicarbonsäuren betreffende Thatsache zu erwähnen, die gleichfalls zu Gunsten der Kekulé'schen Formel anzuführen ist. Wie Born und ich früher hervorgehoben haben, lässt sich die Thatsache, dass die Phtalsäure leicht ein Anhydrid liefert, aus Isophtal-

säure und Terephtalsäure dagegen das entsprechende Derivat nicht erhalten werden konnte, ungezwungen nach der Kekulé'schen Formel erklären, da diese nur in der Phtalsäure eine benachbarte Stellung der Carboxyle annimmt. Nach der prismatischen Formel ist es nicht zu verstehen, warum Phtalsäure und Terephtalsäure in dieser Beziehung sich vollkommen verschieden verhalten, während in beiden die Carboxyle mit direct zusammenhängenden Kohlenstoffatomen verbunden sind.

Dass von den drei Dioxybenzolen nur das Hydrochinon sich in ein Chinon verwandelt, macht aus demselben Grunde die Kekulé-sche Formel wahrscheinlicher wie die prismatische.*)

---

149. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Schwefelstickstoffsäuren.

(Eingegangen am 22. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bei meinen früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand, von denen ich vor längerer Zeit der Gesellschaft einen kurzen Bericht erstattete, war ich, wie dort hervorgehoben, zu der Ueberzeugung gelangt, dafs die von mir bis jetzt erhaltenen und genauer studirten, verschiedenen Schwefelstickstoffverbindungen nicht die ersten, primären Producte repräsentiren, welche unmittelbar aus der Einwirkung von schwefliger Säure auf salpetrigsaures Kali hervorgehen. Die Methoden, die ich bisher zur Darstellung der Schwefelstickstoffkörper benutzt habe, gestatten jedoch, wie ich wohl mit voller Bestimmtheit sagen kann, nicht, die direct und zuerst entstehenden Verbindungen zu isoliren und einem genauen Studium zugänglich zu machen. Und da andererseits doch erst damit über den wahren Verlauf der ganzen Reaction Aufschlufs zu erlangen ist, so war schon seit längerer Zeit mein Augenmerk darauf gerichtet, einen passenden Weg zur Erreichung dieses Zweckes aufzufinden. — Ich glaube nun, allerdings gegenwärtig in dieser Beziehung das gewünschte Resultat erreicht zu haben, dadurch dass ich, statt des Einleitens von schwefligsaurem Gas, eine alkoholische Lösung von schwefliger Säure auf neutrales salpetrigsaures Kali einwirken lasse: es wird dabei das ursprünglich entstehende Product, das auch in verdünntem Alkohol so gut wie unlöslich ist, bei seiner Bildung sofort ausgeschieden und dadurch jeder weiteren Zersetzung entzogen. Man kann auf diesem Wege, wenn auch nicht gleich von vornherein, so doch durch einige weitere ein-

*) Aus Anlass der vorstehenden Abhandlung bemerkt Hr. V. Meyer, dass seinerseits eine Erwiderung auf die von Hübner (l. c.) auch gegen seine Schlussfolgerungen gerichteten Bemerkungen bereits an die Redaction der Annalen der Chemie und Pharmacie abgesandt sei.

fache Manipulationen ein Salz im isolirten Zustand erhalten, das, meiner früheren Vermuthung entsprechend, die Formel $SO_2 . NO_2K$ zu besitzen scheint. Allein meine Untersuchungen hierüber sind noch nicht so weit beendet, dafs ich jetzt schon eine ausführlichere Mittheilung für angemessen erachtete. Ich wollte für heute der Gesellschaft meinen Bericht nur in soweit erstatten, als mit dieser Anwendung von schwefliger Säure in alkoholischer Lösung eine Form gefunden ist, um die Bildung und die wichtigsten Reactionen einer ganzen Reihe von Schwefelstickstoffkörpern in einem einfachen Vorlesungsversuch anführen zu können. — Es ist dazu nur einerseits eine nahezu gesättigte Lösung von schwefliger Säure in Alkohol und andererseits eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kali in Wasser nöthig, welche letztere man am einfachsten durch Neutralisiren einer fast gesättigten kohlensauren Kalilösung mit salpetriger Säure (aus Milchzucker entwickelt) darstellt. — Giefst man die erstere nach und nach unter Umschütteln in die letztere, so tritt eine ungemein lebhafte Reaction ein. Der Geruch nach schwefliger Säure verschwindet jedesmal fast momentan, bald kommt die Masse in's Kochen, und es destillirt Alkohol und Salpeteräther, der in reichlicher Menge entsteht, unter energischem Aufschäumen ab. Nach Zusatz einer verhältnissmässig nicht bedeutenden Menge schwefliger Säure gesteht die Masse zu einem dicken Krystallbrei, der sich durch Schütteln kaum mehr in Bewegung setzen läfst. Nach dem Auspressen des noch heissen Breies durch ein Leinenfilter erhält man auffallend wenig eines weissen, neutralreagirenden Salzgemenges, während eine grünlich gelbe, stark nach Salpeteräther riechende Mutterlauge abfliefst, die noch viel unzersetztes salpetrigsaures Kali enthält und noch 3—4mal die gleiche Reaction mit schwefliger Säure auszuführen gestattet. — Die ausgepresste Krystallmasse giebt sich schon beim Betrachten unter dem Mikroskop als ein Gemenge zu erkennen; sie besteht der Hauptsache nach aus feinen, verfilzten, fast zellartig erscheinenden Nädelchen von salpetrigsaurem Kali und aus grössern, mehr säulenförmigen Krystallen des oben erwähnten Schwefelstickstoffsalzes: SO_2 NO_2K; in vielem (etwa dem 6—7fachen Volum) kaltem Wasser löst sie sich vollständig auf, und liefert ausserdem die weiter unten zu erwähnenden Reactionen in vollkommen ebenso charakteristischer Weise, wie das folgende Produkt.

Da der eben beschriebene Versuch bei seiner Ausführung in Vorlesungen zu der Annahme verleiten kann, dass die Entstehung der Ausscheidung hauptsächlich auf der Fällung des salpetrigsauren Salzes durch den Alkohol der Schwefligsäurelösung beruhe, und da in der That unter diesen Umständen auch viel salpetrigsaures Kali ausgeschieden wird, schien es mir, trotzdem die starke Erhitzung, die erfolgt, die Entwicklung von Salpeteräther und das Verschwinden des

Geruches der schwefligen Säure wohl zur Genüge beweisen, dass hier eine wirkliche Umsetzung stattfindet, dennoch wünschenswerth, die Form des Versuchs so abzuändern, dass auch schon der äusseren Erscheinung nach ein jeder Zweifel gehoben wird, als ob man es in ihm mit einer blossen Wirkung des Alkohols zu thun hätte. Und dieses wird leicht in der folgenden Weise erzielt: Man setzt zu der Lösung des salpetrigsauren Kali etwa ein gleiches Volum Alkohol, wodurch ein gallertartiger, kaum krystallinisch erscheinender Niederschlag entsteht, und fügt nun so viel Wasser hinzu, bis beim leisen Bewegen jede Trübung wieder verschwunden ist. Zu dieser Flüssigkeit kann man fast ihr halbes Volum absoluten Alkohols geben, ohne dass ein Niederschlag, kaum eine Trübung entsteht, und nachdem man mit einer Probe der Lösung diese Thatsache gezeigt hat, setzt man unter fortwährendem Schütteln zu der Hauptmasse der Flüssigkeit nach und nach in kleinen Portionen von der alkoholischen Schwefligsäurelösung. Auch in diesem Falle ist die Reaction noch eine ziemlich energische; die Temperatur steigt schnell, unter Aufbrausen destillirt Salpeteräther ab und es scheidet sich, wenn auch in geringeren Mengen, als im ersteren Fall, ein Salz aus, das grobkörniger krystallinisch und schwer sich schnell zu Boden senkt. Man fährt mit dem Zusatz der schwefligen Säure so lange fort, als nach kurzem Schütteln ihr Geruch noch schnell und vollständig verschwindet, und presst dann die Masse sofort, noch heiss, durch ein Leinenfilter. Die rückständige feste Salzmasse ist auch in diesem Falle, wie ich später zeigen werde, keine einfache Verbindung, sie enthält noch immer freies salpetrigsaures Kali, das man durch vorsichtiges Auswaschen mit wenig kaltem Wasser entfernen kann, das aber für die folgenden Reactionen, die, wie gesagt, mit dem, auf die zuerst beschriebene Weise dargestellten Salzgemenge im Wesentlichen eben so gut gelingen, ohne besondere Bedeutung ist. Jedoch muss ich bemerken, dass mit beiden Salzmassen die Versuche sicher eben nur dann gelingen, wenn man sie im frischbereiteten Zustand anwendet, und dass beim Aufbewahren an der Luft sowohl, wie in verschlossenen Gefässen, bald mehr, bald weniger schnell, unter Annahme saurer Reaction Zersetzung erfolgt, in Folge welcher schwefelsaures Kali gebildet wird.

Beim Erhitzen der Krystallmasse im trockenen Zustand erleidet sie schon unterhalb 100° C. verpuffungsartig eintretende Zersetzung. Ist viel salpetrigsaures Kali in ihr beigemengt enthalten, so werden bedeutende Mengen von rothen Dämpfen dabei entwickelt, und es resultirt, ohne dass grössere Mengen von Schwefelsäuredämpfen ausgegeben werden, und ohne dass die Masse schmilzt, beim fortgesetzten, stärkeren Erhitzen neutrales schwefelsaures Kali; hat man dagegen das anhängende salpetrigsaure Salz durch Auswaschen möglichst entfernt, so sind beim Verpuffen die rothen Dämpfe weniger deutlich

wahrzunehmen; die Masse schmilzt dann und Schwefelsäuredämpfe entweichen in reichlicherer Menge. In dem 2—3fachen Volum lauwarmen (etwa 40° C. warmen) Wassers lösen sich die Krystalle leicht auf, und aus der erhaltenen Lösung schiessen nach 15—20 Minuten in der Regel die charakteristischen, wetzsteinförmigen Krystalle von disulfhydroxyazosaurem Kali an. Oefters erhält man nach einiger Zeit dieselben Formen auch in geringerer Menge, wenn man die Salzmasse mit kaltem Wasser stark geschüttelt hat und die schnell filtrirte Lösung über Schwefelsäure verdunsten lässt. Beim stärkeren Erwärmen mit Wasser tritt bei den an salpetrigsaurem Kali reicheren Gemengen schon unter dem Kochpunkt der Lösungen eine plötzliche, stürmische Stickoxydgasentwickelung ein. Im andern Fall genügt der Zusatz von einem Tropfen verdünnter Salzsäure, um die gleiche Reaction durch die ganze Flüssigkeit hervorzurufen, und in beiden Fällen lassen sich nach dieser Zersetzung bedeutende Mengen von Schwefelsäure nachweisen, die vorher in den Flüssigkeiten nicht vorhanden waren.

Mit Wasser, dem eine genügende Menge freien Kalihydrats zugesetzt ist, lassen sich die Krystallmassen, ohne tiefere Zersetzung zu erleiden, kochen. Schwefelsäure ist in den so erhaltenen Lösungen wenigstens entschieden nicht vorhanden, allein um dies nachzuweisen, muss man äusserst vorsichtig zu Werke gehen, da, wenn man bei der Abstumpfung des freien Kalis den geringsten Ueberschuss von Säure hinzubringt, durch diese letztere sofort Zersetzung unter Schwefelsäurebildung hervorgerufen wird. Man verfährt, um diese Reaction auf Schwefelsäure auszuführen, am sichersten in der Art, dass man zu der alkalischen Flüssigkeit Chlorbaryum hinzusetzt, und nun einen Ueberschuss von verdünnter Salzsäure schnell durch die ganze Masse schüttelt. Der Anfangs entstandene klumpige Niederschlag verschwindet dann vollkommen; aber nur für einen kurzen Moment bleibt die Flüssigkeit klar, und bald entsteht zunächst eine Trübung von sich bildendem schwefelsauren Baryt, der sich schnell in immer stärker werdendem Niederschlag ausscheidet: eine Reaction, die in äusserst eleganter Weise die Umsetzung der Schwefelstickstoffsalze zu schwefelsauren Salzen vor Augen zu führen gestattet. Die heissen alkalischen Lösungen, die man auf obige Weise erhält, gestehen beim Erkalten zu krystallisirten Massen, und zwar bald zu einem dicken Brei von feinen, verfilzten Nadeln, der sich nach einigen Stunden in rosettenartige Gruppen grösserer, massiver, prismatischer Krystallsäulen verwandelt, bald direct zu einer Kruste, die aus solchen mehr oder weniger spiessigen, in ihren Wurzeln zusammenhängenden, massiven Krystallen besteht.

Die charakteristische Reaction, welche die beiden im Vorstehenden besprochenen Producte gleich leicht liefern, wird erhalten, wenn

man dieselben mit etwas Bleisuperoxyd und Wasser unter Schütteln gelinde, nicht über 40—45° C., erwärmt. Man erhält dann intensiv violettblau gefärbte Lösungen von trisulfoxyazosaurem Kali [NO.3(SO_3K)], aus denen beim Abkühlen unter 0° C. dieses Salz in gelben Krystallnadeln abgeschieden werden kann. Nach dieser Methode bereitet zeigen sich diese Lösungen jedoch noch weit zersetzbarer, als ich das für die, aus sulfazotinsaurem Kali durch Bleisuperoxyd gewonnenen Lösungen nachgewiesen habe: denn oft schon wenige Minuten nach ihrer Darstellung, und noch schneller bei etwas erhöhter Temperatur, werden sie sauer und entwickeln Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, während schwefelsaure Salze gebildet werden. Ja wenn man bei mittlerer Temperatur arbeitet und die viel salpetrigsaures Kali enthaltenden Gemenge benutzt, erfolgt die weiter gehende Zersetzung, ehe man noch Zeit gewinnen kann, die Lösung von dem überschüssigen Bleisuperoxyd zu trennen, und dann wird dieses letztere unter lebhafter Gasentwicklung in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt.

Beim Erhitzen mit Natronkalk oder Kalihydrat entwickeln die beschriebenen Salzgemenge Ammoniak. Mit Sicherheit kann ich jetzt sagen, dass jedoch nur ein Theil des Stickstoffgehalts dabei in diese Form übergeführt wird; die genaueren Angaben muss ich meinen späteren, ausführlichen Mittheilungen über das Salz von der Formel $SO_2 . NO_2K$ vorbehalten.

Eine interessante Beziehung zu meinen Untersuchungen eröffnet die von Hrn. Chapmann vor einiger Zeit gemachte Mittheilung „Ueber die Bildung von Schwefelsäure-Aethern aus den Salpetrigsäure-Aethern durch Einwirkung von schwefliger Säure“ (Chem. Soc. J. 8. 415 — Zeitschr. Chem. N. F. 125). Giesst man Salpeteräther mit alkoholischer Schwefligsäurelösung zusammen, so tritt keine bemerkbare Reaction ein, und auch nach wochenlangem Aufbewahren in verschlossenen Gefässen hat das Gemenge keine Verbindung erfahren. Das sind Reactionen, die ich schon vor längerer Zeit untersucht habe. — Bringt man aber zu der Mischung Kali oder Ammoniak, sei es in wässriger oder alkoholischer Lösung, so erfolgt unter starkem Erwärmen sofort Umsetzung, und es scheiden sich dicke, klumpige Krystallmassen ab. Im Anfange enthalten diese freilich noch unverändertes schwefligsaures und salpetrigsaures Kali, aber wenn man die Massen in der Mutterlauge öfters durchschüttelt, so sieht man schon nach einiger Zeit, wie sich die Krystallklumpen zertheilen, und nach etwa 24stündigem Stehen ist in dem nun abfiltrirten, aus feinen, glänzenden Nadeln bestehenden Product weder schwefligsaures, noch salpetrigsaures Kali mehr nachzuweisen; unter Entwicklung von Gasen, die ich jedoch bis jetzt noch nicht genauer untersuchen konnte, ist Alles in sulfammonsaure Salze verwandelt worden, die übrigens auch beim längeren Stehenbleiben in der Flüssigkeit noch weiter ihre For-

men verändern, indem sie schliesslich unter Sauerwerden der vorher neutralen Lösung eine feste Kruste von disulfammonsaurem Kali bilden. Der Hauptsache nach der gleiche Vorgang wird erhalten, wenn man concentrirte Lösungen von schwefligsaurem Kali oder Ammoniak mit einer alkoholischen Salpeterätherlösung versetzt, und auch durch Einleiten von salpetrigsaurem Gas oder von Stickoxydgas werden, im Wiederspruch mit den früheren Angaben Fremy's, namentlich in alkalischen Lösungen von schwefligsaurem Kali ähnliche Umsetzungen hervorgerufen. Ich werde auf diese in einer späteren Mittheilung zurückkommen.

Dem indifferenten Verhalten des salpetrigsauren Aethyläthers zu schwefliger Säure, das auch von Hrn. Chapmann angegeben wird, gegenüber tritt nun zunächst die von letzterem beobachtete Reaction des Salpetrigsäure-Amyläthers ganz charakteristisch hervor. Die Einwirkung der schwefligen Säure, die bei der Aethylverbindung erst durch die Gegenwart einer starken Base hervorgerufen werden muss, gelingt bei der Amylverbindung auch ohne diese! Nach den Angaben des Hrn. Chapmann erhitzt sich die Masse dabei sehr stark und Ströme von Stickoxyd entweichen, während ein stickstofffreies Product (schwefelsaurer Amyläther) hinterbleibt. Ich hege keinen Zweifel, dass auch hier zuerst die Amylverbindungen von Schwefelstickstoffsäuren entstehen, die aber bei der erhöhten Temperatur in Stickoxydgas und Schwefelsäure-Amyläther zerfallen, wie ja das nach dem Verhalten der Kalisalze mancher Schwefelstickstoffsäuren nicht mehr auffallend sein kann. Vielleicht gelingt es, durch starkes Abkühlen der Reactionsgefässe, durch Anwendung einer mit vielem Alkohol verdünnten Salpetrigsäure-Amylätherlösung und durch Vermeiden der Gegenwart von Wasser derartige Schwefelstickstoff-Amylverbindungen zu isoliren, die den bis jetzt bekannten Kalisalzen entsprechen. Jedenfalls werde ich in der nächsten Zeit dahin zielende Versuche in Angriff nehmen.

Freiburg, 20. Mai 1871.

---

150. Th. Zincke: Ueber eine neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

II. Abhandlung.

Oxydation des Diphenylmethans und des Benzyltoluols.

(Eingegangen am 22. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In meiner ersten Mittheilung über die betreffenden Kohlenwasserstoffe habe ich die Oxydationsproducte derselben nur vorübergehend

erwähnen können, weil deren Untersuchung noch nicht beendet war. Jetzt, wo das Studium dieser Verbindungen so ziemlich abgeschlossen ist, gebe ich ein kurzes Resumé der dabei erhaltenen Resultate.

1. Der aus Benzylchlorid und Benzol erhaltene Kohlenwasserstoff, das Diphenylmethan oder Benzylbenzol*) wird, wie ich schon bemerkte, nur schwierig von dem Oxydationsgemisch (2 Th. Kaliumbichromat, 3 Th. Schwefelsäure, 9 Th. Wasser) angegriffen; er verwandelt sich beim längeren Kochen damit in ein farbloses bei 297 bis 300° siedendes Oel, welches beim Stehen in der Kälte zu einer Krystallmasse erstarrt. Die gut ausgepressten Krystalle schmelzen bei 26 – 26,5° zur klaren Flüssigkeit, welche constant bei 300° siedet, und aus welcher sich beim Stehen schiefe, glasglänzende, durchsichtige Prismen abscheiden, die allmälig die ganze Flüssigkeit erfüllen. Diese Krystalle hatten ebenfalls den Schmelzpunkt 26—26,5° und gaben bei der Analyse Zahlen, welche der Zusammensetzung des Benzophenons entsprachen. Der niedrige Schmelzpunkt und die dem Augenschein nach vom gewöhnlichen Benzophenon verschiedene Krystallform liessen mich anfangs beide Körper für verschieden halten. Ein genauer Vergleich mit dem aus benzoesaurem Kalk dargestellten Benzophenon hat aber die Identität beider ausser Frage gestellt, doch habe ich hierbei einige eigenthümliche Beobachtungen gemacht, die mich augenblicklich noch beschäftigen, und deren Mittheilung später erfolgen wird. Das Benzylbenzol: $C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots C_6H_5$ geht demnach ohne irgend erhebliche Nebenproducte (man erhält kleine Mengen von Benzoësäure) bei der Oxydation in Benzophenon: $C_6H_5 \cdots CO \cdots C_6H_5$ über.

2. Benzyltoluol. Die Bildung dieses Kohlenwasserstoffes aus Benzylchlorid und Toluol hatte die Structurformel: $C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots C_6H_4 \cdots CH_3$ wahrscheinlich gemacht. Diese Formel, welche von vornherein die Bildung von Säuren bei der Oxydation erwarten liess, hat in der That durch die Oxydationsprodukte und deren Umwandlungen ihre Bestätigung gefunden. Bei längerem Kochen mit dem Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure wird neben einem später erwähnten hochsiedenden Oel, etwas Kohlensäure, Benzoesäure und Essigsäure, in grosser Menge eine Säure von der Formel: $C_{14}H_{10}O_3$ erhalten; bei gemässigter Oxydation mit verdünnter Salpetersäure wird in geringer Menge eine Säure von der Formel: $C_{14}H_{12}O_2$ gebildet.

Die Säure $C_{14}H_{10}O_3$ scheidet sich aus den Lösungen ihrer Salze in der Kälte als dicker aufgequollener Niederschlag ab, welcher nach dem Trocknen ein lockeres weisses Pulver bildet, beim Fällen in der

*) Der Schmelzpunkt liegt im Capillarröhrchen bei 26—27°, nicht 24 – 25° wie irrthümlich angegeben; ein Thermometer in den erstarrenden Kohlenwasserstoff getaucht, steigt auf 25°.

Hitze erhält man kleine, seidenglänzende Nadeln. Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas leichter in heissem, in Aether, Alkohol, Eisessig ist sie leicht löslich, weniger in verdünntem Alkohol; Chloroform, Benzol, Toluol, verdünnte Essigsäure lösen sie nur schwierig. Aus heissen Lösungen in verdünntem Alkohol, Chloroform etc. scheidet sie sich beim Erkalten in dünnen, atlasglänzenden Blättchen ab, aus heisser verdünnter Essigsäure krystallisirt sie in dünnen, langen Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Farbe, sie schmilzt bei 194—195°, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und giebt in höherer Temperatur ein aus breiten, oft verästelten Nadeln bestehendes Sublimat, welches die grösste Aehnlichkeit mit sublimirter Benzoesäure hat. Mit Basen bildet sie gut charakterisirte, meistens leicht krystallisirende Salze.

Das Baryumsalz, $(C_{14}H_9O_3)_2Ba + H_2O$, krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung in baum- oder büschelförmig verzweigten Nadeln, die bei 150—160° ihr Krystallwasser verlieren. Beim Eindampfen gesättigter Lösungen werden meistens glänzende, wasserfreie Blättchen erhalten. Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem; absoluter Alkohol löst es nicht, verdünnter in geringer Menge.

Das Calciumsalz, $Ca(C_{14}H_9O_3)_2 + 2H_2O$, krystallisirt ebenfalls in Nadeln, gleicht im Allgemeinen dem Baryumsalz, ist jedoch leichter löslich.

Das Silbersalz, $AgC_{14}H_9O_3$, ist ein weisser, in vielem heissen Wasser etwas löslicher Niederschlag; gegen Licht und Wärme ist es wenig empfindlich.

Die Constitution dieser Säure ist mit Leichtigkeit zu erkennen, sie wird der Formel $C_6H_5 \cdots CO \cdots C_6H_4 \cdots CO_2H$ entsprechen müssen. Die Säure ist demnach eine eigenthümliche Ketonsäure, eine Benzophenoncarbonsäure oder Benzoylbenzoesäure, — welchen letzteren Namen ich derselben beilegen will.

Die Benzoylbenzoesäure zeigt denn auch das Verhalten einer Ketonsäure; unter geeigneten Bedingungen nimmt sie ein Molecül Wasserstoff auf und geht in eine Ketonalkoholsäure, in Benzhydrylbenzoesäure: $C_{14}H_{12}O_3$ über, eine Säure, welcher natürlich die Structurformel $C_6H_5 \cdots CH.OH \cdots C_6H_4 \cdots CO_2H$ zukommen muss. Diese Umwandlung gelingt am leichtesten durch andauerndes Behandeln einer wässrig-alkoholischen Lösung mit Zink und Salzsäure; andere Reductionsmittel, wie Natriumamalgam, Zinn und Salzsäure waren ohne Wirkung.

Aus den Lösungen ihrer Salze durch stärkere Säuren frei gemacht, scheidet sich die Benzhydrylbenzoesäure anfangs milchig aus, allmälig aber bilden sich kleine verwachsene Nadeln. In Wasser, und in verdünntem Alkohol, besonders in heissem, ist sie viel löslicher als die

Ketonsäure, beim Erkalten der heissen Lösungen krystallisirt sie in baumartig verzweigten Nadeln, die unter dem Mikroskop als gezackte Blättchen erscheinen. In Aether und in absoluten Alkohol ist sie leicht löslich, in Chloroform und Toluol schwer. Sie schmilzt bei 164—165°, erstarrt wieder krystallinisch, sublimirt aber nicht, sondern zersetzt sich unter Abgabe eines ölförmigen Körpers, während ein rothes sprödes Harz zurückbleibt; bei 200° ist sie noch farblos. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, nehmen die Krystalle sofort eine orangerothe oder gelbrothe Farbe an und lösen sich dann in der Säure mit dieser Farbe auf. Die Lösung trübt sich nach einigen Stunden und wird missfarbig. Beim Erhitzen mit dem oben erwähnten Oxydationsgemisch wird sie wieder in die Ketonsäure, in Benzoylbenzoesäure verwandelt und geht diese Oxydation glatt und ohne Nebenprodukte vor sich.

Das Baryumsalz: $Ba(C_{14}H_{11}O_3)_2$ krystallisirt beim langsamen Verdampfen der Lösung in langen, sternartig gruppirten, harten Nadeln, die viel löslicher als das Baryumsalz der entsprechenden Ketonsäure sind.

Das Calciumsalz, $Ca(C_{14}H_{11}O_3)_2 + 5 H_2O$, scheidet sich beim Erkalten einer heissen Lösung in wawellitartigen, weissen Nadeln aus, die bei 150—160° ihr Krystallwasser vollständig verlieren, über Schwefelsäure aber schon etwas verwittern.

Das Silbersalz, $Ag C_{14}H_{11}O_3$, ist ein weisser, in vielem heissen Wasser löslicher Niederschlag, am Licht und beim Erhitzen auf 100° wird es röthlich.

Einige Eigenschaften der Benzhydrylbenzoesäure stimmen derart mit den für die gleich zusammengesetzte Benzilsäure angegebenen überein, dass, wenn auch nicht geradezu an eine Identität beider gedacht wurde, doch die Möglichkeit einer nähern Isomerie in's Auge gefasst werden musste, die Möglichkeit nämlich, dass die Benzilsäure eine zweite Modification der Benzhydrylbenzoesäure sei und die Verschiedenheit beider durch die relative Stellung der Carboxylgruppe bedingt werde. Jedenfalls bot die Sache so viel Interesse dar, um eine Vergleichung beider Säuren in diesem Sinne vorzunehmen. Ich habe mir desshalb Benzilsäure aus Benzil dargestellt, und kann im Wesentlichen die Beobachtungen Jena's (Ann. 155, 77) über diese Säure bestätigen. Sie hat allerdings in vieler Beziehung grosse Aehnlichkeit mit der Benzhydrylbenzoesäure; aus den Lösungen ihrer Salze wird sie in ähnlicher Weise abgeschieden, die entstehenden Nadeln sind aber viel grösser. Sie schmilzt, wie auch Jena angiebt, bei 150°, wird jedoch nicht bei 110° roth, sondern schmilzt zu einem farblosen Oel, welches nicht krystallinisch erstarrt und erst bei 170 bis 180° eine tiefrothe Farbe annimmt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit purpurrother Farbe, welche tagelang unverändert

bleibt. Das Barytsalz der Benzilsäure krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure in zusammengehäuften, wenig charakterisirten, blättrigen Krystallen, die getrocknet perlmutterartig fettglänzend sind und beim Erhitzen unter Wasser schmelzen. Beim Erwärmen mit der Oxydationsmischung geht die Benzilsäure, wie Jena zuerst beobachtete, mit Leichtigkeit in Benzophenon über. Eine Identität beider Säuren liegt demnach nicht vor, und ob Isomerie in dem angegebenen Sinne stattfindet, scheint mir auch mehr oder weniger fraglich zu sein, da die Umwandlung einer Benzhydrylbenzoesäure in Benzophenon durch Oxydation etwas Unwahrscheinliches hat, es sei denn, dass die Stellung des Carboxyls einen solchen Uebergang veranlassen könne. Die von Limpricht, Schwanert und Anderen angenommene Constitution der Benzilsäure als Diphenylglycolsäure gewinnt durch dieses verschiedene Verhalten an Wahrscheinlichkeit, so wenig diese Formel auch mit der Bildung der Benzilsäure aus Bittermandelöl und mit ihrer Beziehung zum Stilben in Einklang zu bringen ist.

Die Benzhydrylbenzoesäure tauscht, ähnlich wie andere Hydroxylsäuren mit Leichtigkeit das alkoholische HO gegen Wasserstoff aus. Bei vier bis fünfstündigem Erhitzen auf 150° mit wässriger Jodwasserstoffsäure (127° Siedepunkt) erhält man ohne alle Nebenproducte eine Säure von der Formel: $C_{14}H_{12}O_2$, welche isomer mit dem Reductionsprodukt der Benzilsäure, mit Jena's Diphenylessigsäure ist. Diese Säure, deren Structurformel $C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots C_6H_4 \cdots CO_2H$ geschrieben werden muss, und die daher als Benzylbenzoesäure zu bezeichnen wäre, erhält man auch, wie schon oben bemerkt, in geringer Menge bei der Oxydation des Benzyltoluols mit verdünnter Salpetersäure, doch entstehen hierbei so viel Nebenprodukte, dass ihre Reindarstellung keine ganz leichte ist.

Die Benzylbenzoesäure bildet ein weisses lockeres Pulver, ist in kaltem Wasser schwer löslich, aber doch leichter als die Benzoylbenzoesäure: aus heissem Wasser krystallisirt sie in mikroskopischen Nadeln, aus heissem verdünnten Weingeist in grösseren, nachenförmigen atlasglänzenden Nadeln oder Blättchen. In absoluten Alkohol, Aether, Chloroform ist sie leicht löslich. Sie schmilzt bei 154—55°, in höherer Temperatur sublimirt sie ähnlich wie die Benzoylbenzoesäure. In reinem Zustand löst sie sich farblos in concentrirter Schwefelsäure, bei nicht völlig reiner Säure tritt meistens grüne Färbung ein. Die Salze der Säure zeigen wenig Neigung zu krystallisiren, sie scheiden sich fast immer in Körnern oder Krusten aus, und nur aus der direct aus Benzyltoluol dargestellten Säure ist es mir einmal gelungen, das Baryumsalz in wasserhaltigen Blättchen zu erhalten.

Das Baryumsalz $Ba(C_{14}H_{11}O_2)_2$ bildet weisse Krusten oder Körner, ist in Wasser und in verdünntem Alkohol schwer löslich.

Das Calciumsalz $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2$ dem Baryumsalz ähnlich, zeigt mehr Neigung zum Krystallisiren. Das Silbersalz $AgC_{14}H_{12}O_2$ ist ein weisser Niederschlag, färbt sich leicht etwas röthlich.

Die Benzylbenzoesäure steht zur Diphenylessigsäure natürlich in derselben Beziehung, wie die Benzhydrylsäure zur Benzilsäure. Bei der Oxydation giebt sie wieder die ursprüngliche Ketonsäure: $C_{14}H_{10}O_3$; ihr Calciumsalz der trocknen Destillation mit Aetzkalk unterworfen, liefert Diphenylmethan, welches auch Jena aus dem diphenylessigsaurem Baryt erhielt.

Vergeblich habe ich aber bei der Oxydation des Benzyltoluols mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure nach der Benzylbenzoesäure gesucht, auch bei kurzer Einwirkung des Gemisches war keine Spur zu finden. Die Untersuchung des bei dieser Oxydation entstehenden ölförmigen Körpers erklärte übrigens diese Thatsache sofort. Derselbe siedet bei 307—312°, riecht schwach aromatisch und hat die Zusammensetzung: $C_{14}H_{12}O$. Er kennzeichnete sich dadurch als Methylbenzophenon $= C_6H_5- -CO- -C_6H_4- -CH_3$, bei weiterer Oxydation gab er demgemäss Benzoylbenzoesäure. Es scheint also, als ginge die Oxydation des Benzyltoluols in der Weise vor sich, dass zuerst das CH_2 zu CO und erst dann das Methyl zu Carboxyl oxydirt wird. Lässt man die Oxydationsmischung nur kurze Zeit einwirken, so erhält man neben unverändertem Kohlenwasserstoff ziemlich viel Methylbenzophenon, setzt man die Oxydation länger fort, so ist aller Kohlenwasserstoff verschwunden, dagegen noch eine gewisse Menge des letztern Körpers vorhanden. Nur auf die zuletzt erwähnte Weise kann das Methylbenzophenon genügend rein erhalten werden, aber die Menge ist zu gering, um ausführlichere Untersuchungen zu gestatten.

---

151. W. Louguinine: Ueber die Einwirkung von Natrium auf die beiden isomeren Monobromtoluole.

(Eingegangen am 22. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Ich hatte mich während dieses Winters in Florenz im Laboratorium des Hrn. Prof. Hugo Schiff mit dem Studium der beiden isomeren Ditolyle beschäftigt, welche durch Einwirkung von Natrium auf die festen und flüssigen Monobromtoluole entstehen sollen, und eine vorläufige Notiz über die Resultate meiner Arbeit in die Italienische Chemische Zeitschrift (*Gazetta Chimica Italiana*) nach Palermo abgesendet, als ich bei meiner Durchreise durch Heidelberg in Nr. 7 dieser Berichte die Arbeit von Hrn. Th. Zincke über den gleichen Gegenstand zu sehen bekam. Nachdem ich dieselben gelesen habe, überlasse ich Hrn. Th. Zincke ein weiteres Studium der isomeren Ditolyle und deren Oxydationsproducte, und beschränke mich auf die

Veröffentlichung der von mir bis jetzt erhaltenen Resultate, da dieselben sich auch auf das Verhalten des flüssigen Monobromtoluols gegen Natrium, welches Hr. Zincke noch nicht untersucht hat, erstrecken.

Die Resultate, zu welchen ich mit dem festen Monobromtoluol gelangt bin, sind wesentlich dieselben wie die von Hrn. Zincke erhaltenen. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass bei dem Gebrauche des wasserfreien Aethers als Lösungsmittel für das feste Monobromtoluol die Reaction zu heftig vor sich ging, und selbst durch starkes Abkühlen nicht zu mässigen war, gebrauchte ich ferner für feste wie für flüssige Monobromtoluole als Lösungsmittel leichtes, zwischen 60° bis 100° siedendes Steinöl. Dabei ging die Reaction mit dem festen Bromür bedeutend ruhiger vor sich, als bei Gebrauch von Aether. Die Erwärmung des Ballons, in dem die Substanzen sich befanden, war nur eine sehr mässige, und es waren gewöhnlich drei Tage zur Verwandlung von 100 Gr. festen Bromürs erforderlich. Als Resultat der Reaction erhielt ich: viel regenerirtes Toluol, eine relativ grosse Mengen von Krystallen, welche bei 117° bis 119° schmelzen, bis 96° flüssig blieben und dann plötzlich wieder erstarrten. Ich hielt dieselben, dem Schmelzpunkte nach, für Stilben, da auch Fittig dessen Auftreten bei der Einwirkung von Natrium auf das Gemisch der beiden isomeren Monobromtoluole beobachtet hatte. Die Arbeit von Hrn. Zincke beweist mir, das ich mich hierin geirrt habe, und dass diese Krystalle wahrscheinlich festes Ditolyl sind. Neben den Krystallen erhielt ich eine gewisse Menge (dem Gewichte nach circa $\frac{1}{8}$ derselben) eines aromatisch riechenden Oeles, welches nur durch Ausfrieren in einem Gemisch von Salz und Eis von den letzten Spuren der Krystalle befreit werden kann. Dasselbe wurde mehrmals rectificirt und destillirte nachher zwischen 277° bis 282° (ohne Correction). Eine Analyse dieses Körpers ergab:

	Substanz	0,274 Gr.
erhalten	H_2O	0,193 -
	CO_2	0,925 -

woraus . C. = 92,08 %; die Formel $C_{14}H_{14}$ erfordert C = 92,3 %
H = 7,88 - H = 7,7 -

Das zwischen 277° bis 282° siedende Oel war folglich ein flüssiges Ditolyl, und da der von mir gebrauchte feste Monobromtuluol bei gewöhnlicher Temperatur vollständig trocken und fest war, folglich nur Spuren der flüssigen Isomeren enthalten konnte, dies Oel aber in verhältnissmässig grossen Mengen auftrat, konnte es unmöglich vom flüssigen Monobromtoluol stammen.

Ausser diesen Hauptproducten der Reaction erhielt ich immer bedeutende Mengen Condensationsproducte, welche bei gewöhnlicher Temperatur zu einer schwarzen glänzenden Masse erstarrten.

Die Ausbeute an Krystallen und flüssigem Ditolyl war immer nur eine geringe, circa 10 Gr. vom einem, und 3 Gr. vom anderen, für 200 Gr. festes Monobromtoluol.

Das flüssige Monobromtoluol wurde aus dem primitiven, zwischen 182° bis 183° siedenden Gemisch dargestellt, aus dem ich mehrmals (7 bis 8 Mal) die festen Isomeren mittelst einer Kältemischung von Eis und Salz ausfrieren liess. Ich benutzte dabei Röhren aus Weissblech, mit durchlöchertem Boden und einem Ansatz, bestehend aus einem Konus, welcher in eine Röhre endete; diese wurde während des Ausfrierens mittelst eines Korkes geschlossen, welcher beim Ausdrücken des flüssigen Theiles herausgenommen wurde. In dem mit Bromtoluol gefüllten Cylinder bewegte sich behufs des Ausdrückens der flüssig gewordenen Theile ein mit Kältemischung gefüllter Blechcylinder. Der ganze Apparat war mit Kältemischung sorgfältig umgeben. Der Durchmesser der Röhren variirte nach der Menge der angewandten Substanz.

Diese von Dr. Körner in einem in Palermo gedrucktem Memoir „*sul luoso chimico nelle sostanze aromatiche*" angegebene Einrichtung habe ich höchst zweckmässig gefunden. Der nach achtmaligem Ausfrieren flüssig gebliebene Theil siedete constant zwischen 180,5° bis 181°, folglich etwas niedriger als der feste isomere. Dieses flüssige Monobromtoluol wird in der dreifachen Menge leichten Steinöls gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit Natrium in Berührung gebracht. Unter diesen Bedingungen war auch nach 48 Stunden kein Anfang der Reaction zu beobachten; die Natriumstückchen blieben dabei blank und die Flüssigkeit wasserhell. Um die Reaction einzuleiten, gebrauchte ich bei einer anderen Portion dieses Monobromtoluols nur eine ihm gleiche Menge des Lösungsmittels, aber auch dabei waren nach mehrtägigem Stehen nur Spuren von einer Reaction zu merken, d. h. die Ecken und Kanten der Natriumstückchen schwärzten sich, und die Flüssigkeit färbte sich etwas gelblich. Die Reaction geht nur beim Erwärmen im Wasserbade auf circa 50° vor sich, wobei das Bromür in seinem Volumen Lösungsmittel gelöst sein soll. Dabei entwickeln sich aber immer Gasblasen, die ich bei der Reaction mit dem festen Monobromtoluol nicht beobachtet hatte. Die Menge dieser Gasblasen stieg mit der Temperatur des Wasserbades. Am zweckmässigsten fand ich das Erwärmen auf 50°, wobei die Reaction in ungefähr 6 Tagen vollendet wird. Als Producte derselben fand ich: regenerirtes Toluol, ein über 200° siedendes Oel und feste Rückstände, aber in geringerer Menge als bei dem festen Monobromtoluol. Dies Oel setzte ebenfalls Krystalle ab, aber in bedeutend kleinerer Menge als dieses bei den festen Isomeren stattfand. In beiden Fällen hatten die Krystalle denselben Schmelzpunkt und dasselbe Aussehen. Vielleicht stammen sie von kleinen Mengen des krystallisirten Bromürs, welches

nicht aus dem flüssigen durch Ausfrieren zu entfernen war. Dies aromatisch riechende Oel, welches jetzt die Hauptmenge ausmachte, wurde vielfach fractionirt; die Hauptmenge destillirte zwischen 272° bis 277° ohne Correction, folglich etwas niedriger als das flüssige Ditolyl, welches bei der Operation mit dem festen Monobromür als Nebenproduct auftrat. (Die Destillationen wurden in beiden Fällen mit demselben Thermometer und in demselben Gefässe vorgenommen.)

Ich habe diesen Körper noch nicht analysirt, glaube aber, da er als Hauptproduct der Reaction erscheint, ihn als ein flüssiges Ditolyl ansehen zu dürfen; jedenfalls beabsichtige ich noch auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Schliesslich habe ich versucht, auf das Verhalten der beiden Monobromtoluole gegen Natrium, ein Verfahren für die Reindarstellung des flüssigen Monobromtoluols zu gründen. Dasselbe ist von den letzten Spuren der krystallinischen Isomeren durch Ausfrieren kaum zu trennen; da es aber bei gewöhnlicher Temperatur (15°) von Natrium nicht angegriffen wird, das krystallinische Monobromtoluol hingegen unter denselben Bedingungen mit Natrium stark reagirt, so benutzte ich dieses Verhalten als Reinigungsmethode. Aus einem Gemisch beider Bromüre, welches bei 182° bis 183° siedete, entfernte ich mittelst dreimaligen Ausfrierens die Hauptmenge des krystallinischen Bromürs, wobei aber noch eine gewisse Menge desselben im flüssigen Theile blieb. Diesen letzteren mit seinem dreifachen Volumen leichten Steinöls verdünnt, behandelte ich bei gewöhnlicher Zimmertemperatur mit $\frac{1}{4}$ der Menge Natrium, welche zur vollständigen Zersetzung des Bromürs nothwendig war. Ueber Nacht wurde das Natrium stark angegriffen und die Flüssigkeit hellgelb gefärbt. Dieselbe wurde vom Natrium abdekantirt, destillirt zur Trennung von den Producten der angefangenen Reaction, und darauf wiederum mit Natrium unter denselben Bedingungen wie das erste Mal behandelt; dabei wurde das Natrium schon weniger angegriffen wie das erste Mal, und nach dreifachem Wiederholen dieser Operation blieben bei der vierten die Natriumstückchen selbst nach fünftägigem Stehen vollständig blank und die Flüssigkeit darüber wasserhell. Eine Destillation derselben ergab 180,5° bis 181°, als die Siedetemperatur des flüssigen, vom Natrium nicht mehr angegriffenen Monobromtoluols.

Heidelberg, den 20. Mai 1871.

---

152. C. Bender: Ueber Acetonsulfosäure.

(Eingegangen am 30 Mai.)

Ich theile in Folgendem das Resultat meiner weiteren Untersuchungen über die Acetonsulfosäure und deren Salze mit.

Die Acetonsulfosäure wurde aus dem Kalisalz durch genaue Zersetzung mittelst verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und alsdann mittelst Alkohol extrahirt. Die so dargestellte rohe Säure wurde durch Eindampfen auf dem Wasserdampfe von Alkohol befreit, mit reinem Bleioxyd neutralisirt und durch Zersetzung des sehr löslichen Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff in reinem Zustande gewonnen. Sie bildet einen farblosen, nicht krystallisirbaren Syrup. Durch Neutralisation derselben mit verschiedenen Basen wurden folgende Salze dargestellt:

Acetonsulfosaurer Baryt $(CH_3 . CO . CH_2SO_3)_2 Ba + H_2O$ krystallisirt in farblosen glänzenden Blättchen. Das lufttrockne Salz verliert einen Theil seines Wassers über Schwefelsäure und alles Wasser bei 100°.

Acetonsulfosaures Bleioxyd $(CH_3 . CO . CH_2 SO_3)_2 Pb + H_2O$ krystallisirt in farblosen, sehr leicht löslichen Blättchen. Es reagirt sauer. Bei 140° tritt Schmelzung ein, und bei weiterem Erhitzen bis zu 170° ist vollständige Zersetzung erfolgt.

Gefälltes Quecksilberoxyd wird leicht von Acetonsulfosäure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst. Beim Erwärmen erfolgt eine Abscheidung von farblosen, in Wasser ganz unlöslichen Blättchen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit lassen sich keine Krystalle gewinnen.

Acetonsulfosaures Kupferoxyd $3[(CH_3 . CO . CH_2SO_3)_2Cu] + 4 H_2O$ krystallisirt in bläulich grünen, leicht löslichen Blättchen und reagirt sauer. Alle Salze sind in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht löslich und schwierig krystallisirbar.

Concentrirte Kalilauge wirkt nicht, wie ich früher vermuthete,*) auf die Acetonsulfosäure zersetzend ein.

Wird acetonsulfosaures Kali mit reinem Cyankalium in einer Retorte trocken erhitzt, so sublimirt eine leicht flüchtige Verbindung an die Wandung des Retortenhalses. Dieselbe ist schön krystallisirt, in Alkohol und Aether unlöslich, in Wasser löslich. Eine Stickstoffbestimmung ergab 17,20 %, welche Menge nahezu der aus der Formel $CH_3 . CO . CH_2 . CN$ berechneten (16,86 %) entspricht. Es ist zu erwarten, dass diese Cyanverbindung eine Säure von der Zusammensetzung $CH_3 . CO . CH_2 . COOH$ liefert, welche der Brenztraubensäure homolog wäre. Ich behalte mir hierüber weitere Mittheilungen vor.

Würzburg, im März 1871. Laboratorium des Hrn. Professor Strecker.

*) Zeitschr. f. Chem. 1870, S. 168.

153. K. Vierordt: Zur quantitativen Spectralanalyse.

(Eingegangen am 1. Juni.)

In meiner, fast zu kurz gehaltenen, vorläufigen Mittheilung, die ich in dieser Zeitschrift (IV. S. 327) über die Anwendung der Spectralanalyse zur quantitativen Bestimmung von Farbstoffen gegeben, habe ich auf eine Anzahl mehr oder weniger erheblicher Nebenbedingungen, die bei derartigen Untersuchungen beachtet werden müssen, nicht eingehen können. Um etwaigen Missverständnissen zu begegnen, glaube ich jedoch auf einen Punkt noch aufmerksam machen zu müssen. Das Verhältniss zwischen Concentration (C) der Lösung und deren Lichtexstinctionscoëfficienten (E) bleibt blos innerhalb einer gewissen Breite der Concentrationsvariationen constant. Will man bei der quantitativen spectralanalytischen Bestimmung eines Farbstoffes auf die Untersuchung dieses Verhältnisses $\left(\frac{C}{E}\right)$ für etwa 4—6 weit auseinanderliegende Concentrationen nicht eingehen, so kann man sich einfach darauf beschränken, dass man den Werth $\frac{C}{E}$ für eine einzige stark verdünnte Lösung des Farbstoffes („Probelösung") bestimmt. Man hat dann jedwede Lösung dieses Farbstoffes von unbekannter Concentration derartig zu verdünnen, dass ihre Lichtabsorption in einem bestimmten Spectralbezirke der Lichtabsorption der Probelösung mehr oder weniger nahe steht. Nunmehr ist der Absorptionscoëfficient (A) der Probelösung vollkommen gleich dem Absorptionscoëfficienten der zu untersuchenden Lösung und die Formel $C = A \cdot E$ gilt zur Berechnung des unbekannten Werthes C in aller Strenge.

Tübingen, den 25. Mai 1871.

---

154. G. E. Moore: Vorläufige Mittheilung über die Electrolyse der substituirten Abkömmlinge der Essigsäure.

(Eingegangen am 5. Juni.)

Vor beinahe einem Jahre bekam ich von Prof. Kolbe die erste Anregung zum Studium der Erscheinungen, welche bei der Electrolyse der Monocyanessigsäure auftreten. Die Frage, zu deren Lösung die Arbeit unternommen wurde, ist die folgende:

Durch die Electrolyse des essigsauren Kaliums hat Kolbe bekanntlich ein gasförmiges Product erhalten, welches er als identisch mit dem Radical Methyl betrachtete. Nach der allgemeinen Ansicht stehen die durch Einwirkung von Chlor, Brom, Jod u. s. w. auf Essigsäure entstehenden Producte zu der Muttersubstanz in der einfachen Beziehung, dass ein oder mehrere Wasserstoffatome in der Methyl-

gruppe durch eine entsprechende Anzahl von Chlor-, Brom- resp. Jodatomen ersetzt sind. Der Analogie nach sollen also durch die Electrolyse dieser Säuren Substanzen erhalten werden, welche solche substituirte Radicale darstellen. Die Reaction veranschaulichte Prof. Kolbe folgendermassen:

$$2\left.\begin{matrix}H_2\\CN\end{matrix}\right\}C[CO]OH + H_2O = 2\left(\left.\begin{matrix}H_2\\CN\end{matrix}\right\}C\right) + 2CO_2 + H_2O + H_2$$

d. h. aus dieser Reaction könnte man das einwerthige Radical, Cyanmethyl $\left(\left.\begin{matrix}H_2\\CN\end{matrix}\right\}C\right)'$, eine Substanz, welche wahrscheinlich entweder ein Gas oder eine flüchtige Flüssigkeit sein würde, zu erhalten erwarten.

Behufs der Beantwortung dieser Frage wurde etwas mehr als 200 Grm. reine, absolut chlorfreie Cyanessigsäure dargestellt; eine höchst mühsame Arbeit, welche in fractionirter Krystallisation des Bleisalzes aus dem zuerst erhaltenen Gemisch von Monochlor- und Monocyanessigsäure bestand. Mit diesem Präparat wurde im December des vorigen Jahres die Electrolyse ausgeführt. Das gewonnene Resultat war entscheidend negativ; die erwartete Substanz konnte unter den Zersetzungsproducten nicht entdeckt werden, und somit war die Frage als erledigt zu betrachten.

Es schien mir aber doch wünschenswerth, die bei der Zersetzung auftretenden Producte einem eingehenderen Studium zu unterwerfen; ich beschloss daher, die Arbeit in der angedeuteten Richtung fortzusetzen. Die erhaltenen Zersetzungsproducte sind sehr verschiedenartiger Natur, und bis jetzt ist deren Studium noch nicht vollständig zum Abschluss gediehen; da ich aber in diesem Augenblick an der Fortsetzung der Arbeit verhindert bin, erlaube ich mir hier Einiges über das Hauptergebniss derselben mitzutheilen; alle analytischen Einzelheiten und Beweismittel sollen erst in einer später erscheinenden ausführlichen Abhandlung veröffentlicht werden.

Wird reines chlorfreies cyanessigsaures Kalium in concentrirter neutraler Lösung der Einwirkung eines Stromes von 6 Bunsen'schen Elementen unterworfen, so entwickeln sich am positiven Pol Ströme von Gasen, welche bis auf einen ganz kleinen Rest von Kalilösung absorbirt werden. Was übrig bleibt, scheint ein ganz indifferentes Gas zu sein, wahrscheinlich Stickstoff. Die stark saure Flüssigkeit in der positiven Zelle wurde, nach beendigter Reaction, mit viel Aether geschüttelt und letzterer im Wasserbade abdestillirt. Es hinterblieb ein fester, sauer reagirender, zerfliesslicher Rückstand, welcher in viel Aether gelöst wurde. Die Lösung, nachdem sie mit wässeriger Kalilösung entsäuert und filtrirt worden, hinterliess bei der Destillation aus dem Wasserbade einen bräunlichen, bei gewöhnlicher Temperatur festen Rückstand, welcher, sowohl in seiner äusserlichen Beschaffen-

heit und krystallinischen Textur wie in seinem Schmelzpunkte (37,8° C.) mit dem Aethylencyanür $C_2H_4(CN)_2$ übereinstimmte. Mit Kalilauge gekocht, entwickelte er Ammoniak und hinterliess einen Rückstand, worin sich durch den stechenden Geruch ihres Dampfes und durch die Reaction mit Eisenchloridlösung Aethylenbernsteinsäure nachweisen liess.

Der Vorgang während dieser Phase der Zersetzung entspricht demnach folgender Formel:

$$2\begin{array}{l}CH_2CN\\|\\COOH\end{array} + H_2O = \begin{array}{l}CH_2CN\\|\\CH_2CN\end{array} + 2\,CO_2 + H_2O + H_2$$

demjenigen genau analog, wodurch bei der Electrolyse des essigsauren Kaliums Dimethyl, $\begin{array}{l}CH_3\\|\\CH_3\end{array}$ erhalten wird.

Mit der Untersuchung der dabei auftretenden Zersetzungsproducte bin ich noch beschäftigt und enthalte mich daher einer weiteren Entwickelung der theoretischen Bedeutung dieser Thatsachen, bis die noch fehlenden Daten ergänzt werden können.

Ich bemerke schliesslich, dass ich diese Untersuchung zunächst auf die zwei- und dreifach substituirten Essigsäuren auszudehnen beabsichtige; da die höheren Cyanderivate dieser Reihe uns noch unbekannt sind, werde ich versuchen, ob nicht eine ähnliche Reihe von Erscheinungen unter den entsprechenden chlorhaltigen Abkömmlingen sich hervorbringen lässt.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, den 20. April 1871.

---

155. Peter Griess: Notiz über die isomeren Jodbenzoesäuren.

(Eingegangen am 7. Juni.)

In dem mir vor einigen Tagen zugegangenen Hefte No. 8 d. Ber. findet sich eine interessante Abhandlung von V. v. Richter „über die Constitution der Benzolderivate", in welcher derselbe erwähnt, dass er beabsichtige, auch die bis jetzt noch nicht beschriebene Jodsalylsäure darzustellen. Vielleicht kann ich Hrn. v. Richter eines Versuchs überheben, wenn ich anführe, dass ich diese Säure schon vor ungefähr 5 Jahren, durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf schwefelsaure Diazosalylsäure (aus Anthranilsäure), erhalten habe. Sie krystallisirt in langen, weissen, leicht sublimirbaren Nadeln, welche ziemlich schwer in heissem und sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind, von Alkohol und Aether aber schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 152°. Was den Schmelzpunkt der früher von mir beschriebenen, durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Diazobenzoe-Amidobenzoesäure erhaltenen

Jodbenzoesäure anbelangt, so habe ich denselben bei 185°, also 33° höher wie denjenigen der Jodsalylsäure, gefunden.

Ich will noch bemerken, dass ich zu derselben Zeit, und auf ähnliche Weise, wie ich die Jodsalylsäure dargestellt, auch die Joddracylsäure aus Diazodracylsäure gewonnen habe, ohne dass ich jedoch ebenfalls bis jetzt etwas näheres über diese Säure veröffentlicht hätte. Die Joddracylsäure (Parajodbenzoesäure) ist nun inzwischen auch von Körner (Jahresbericht f. 1867, 665) durch Oxydation einer Modification des Jodtoluols erhalten worden. Ich kann alle von Körner über diese Säure gemachten Angaben bestätigen.

Correspondenzen.

156. O. Meister, aus Zürich, am 16. Mai.

Aus den Verhandlungen der „Chemischen Gesellschaft" im letztverflossenen Quartal, die neben Mittheilung von Originalarbeiten auch in Referaten über Fortschritte einzelner Zweige der Chemie bestanden, möchten folgende Mittheilungen von allgemeinerem Interesse sein.

In der Sitzung vom 13. Februar entwickelte Hr. Prof. Wislicenus seine Ansichten über die Constitutionsverhältnisse der Hydracrylsäure unter Mittheilung einiger neuer Thatsachen über die isomeren Milchsäuren. Es ist ihm durch seine neuen, allerdings noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen über synthetische Aethylenmilchsäure gelungen, die Nicht-Identität der letzteren mit der aus Glycerin-Jodpropionsäure darstellbaren „Hydracrylsäure" nachzuweisen, so dass gegenwärtig vier isomere Säuren von der Formel $C_3H_6O_3$ mit aller Sicherheit sich unterscheiden lassen. — Die vollständige Reindarstellung der Aethylenmilchsäure ist allerdings mit ausserordentlichen Schwierigkeiten verbunden, da ihre Salze kaum krystallisiren, aber doch in befriedigender Weise erreichbar. Wie Wislicenus früher (Corresp. in III. S. 808) angab, lässt sich das leicht lösliche, früher nur amorph bekannte Zinksalz der Hydracrylsäure leicht in ausgezeichnet schönen Krystallen erhalten, sobald man nur die ganz gesättigte Lösung freiwillig verdunsten lässt. Das Zinksalz der synthetischen Aethylenmilchsäure krystallisirt unter Beobachtung derselben Vorsichtsmaassregeln nicht. Nach mündlicher, beim ersten Versuch bestätigter Mittheilung von Heintz bildet die Hydracrylsäure ein schwer lösliches Zink-Calcium-Doppelsalz, wenn man das reine Zinksalz und reine Calciumsalz in nicht zu verdünnter Lösung mit einander mischt. Die Salze beider Metalle mit synthetischer Aethylenmilchsäure zeigen beim Vermischen ihrer Lösungen in verschiedener bis zu sehr starker

Concentration, niemals die Bildung eines krystallinisches Absatzes, sondern trocknen zusammen zu einem Gummi ein. Endlich liefert die Hydracrylsäure oder eines ihrer Salze beim Erhitzen mit Jodwasserstoff stets wieder Glycerin-Jodpropionsäure, und es reichen zur Ausführung dieses Versuches schon 0,1—0,2 Gramm Substanz aus; die synthetische Aethylenmilchsäure dagegen liefert, selbst in zwanzigfach grösserer Menge genau ebenso behandelt, nie eine Spur der charakteristischen βJodpropionsäure.

Es entsteht nunmehr die Frage, inwiefern die Existenz der vier verschiedenen Milchsäure-Modificationen mit den gegenwärtigen Ansichten über Constitutionsverhältnisse in Einklang gebracht werden kann, d. h. welche Structurformeln speciell der optisch activen Fleischmilchsäure und der Hydracrylsäure beizulegen sind, da für die Gährungsmilchsäure der Ausdruck $CH_3 \cdots CH.OH \cdots CO.OH$, für die Aethylenmilchsäure $CH_2.OH \cdots CH_2 \cdots CO.OH$ feststeht. Es muss die Möglichkeit zugegeben werden, dass unter jede dieser Structurformeln, welche nur die Verbindungsfolge der das Molecül constituirenden Atome darstellen, noch mehrere Fälle von Verschiedenheit in der räumlichen Aneinanderlagerung der Atome fallen können. Vielleicht wird der Unterschied zwischen optisch-activer und gewöhnlicher Aethylidenmilchsäure auf eine solche gewissermaassen geometrische Isomerie hinauslaufen. — Es lassen sich indessen auch für die Milchsäuren noch andere Structurformeln, ohne dass zu einer Verdoppelung der Molecüle gegriffen werden muss, annehmen, und eine solche lässt sich ohne innere Unwahrscheinlichkeit für die Hydracrylsäure — vorläufig allerdings nur hypothetisch — ableiten.

Die alte Structurformel für Allylalkohol $CH_2 \equiv CH \cdots CH_2.OH$ lässt sich nicht mehr festhalten, seit Kekulé aus dem Acetaldehyd den Aldehyd derselben Crotonsäure darstellte, welche früher aus Allylcyanür, später vom Vortragenden aus der βOxybuttersäure dargestellt worden war. Kekulé leitet für dieselbe die Formel

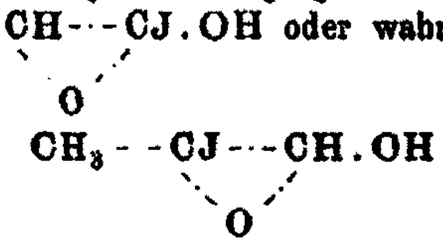
$$CH_3 \cdots CH \equiv CH \cdots CO.OH$$

ab; dann muss Allylalkohol durch den Ausdruck

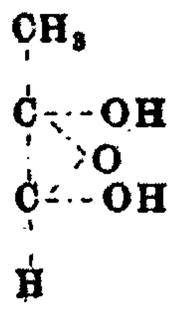
$$CH_3 \cdots CH \equiv CH.OH$$

gegeben werden; das Acrolein kann alsdann kein normaler Aldehyd sein, wie ja auch Kolbe schon früher behauptete, dasselbe dürfte sich vielmehr als $CH_3 \cdots \underset{\underset{O}{\diagdown\diagup}}{C \equiv CH}$ auffassen lassen — die Acrylsäure würde alsdann $CH_3 \cdots \underset{\underset{O}{\diagdown\diagup}}{C \equiv C}.OH$ sein. Ihrer Ueberführbarkeit in Propionsäure stünde auch nach dieser Formel kein Bedenken entgegen. Da nun aber die Acrylsäure, ebensowohl die aus Acrolein als die aus Glycerin-Jodpropionsäure oder aus Hydracrylsäure die Elemente

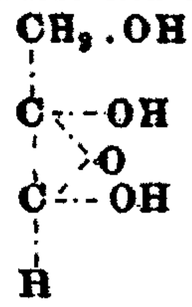
des Jodwasserstoffs zu Glycerin-Jodpropionsäure bindet, so wird die letztere als $CH_3 \cdots CH \cdots CJ.OH$ oder wahrscheinlicher als



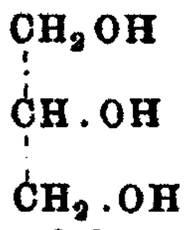
aufzufassen sein, und für die Hydracrylsäure würde sich die Formel



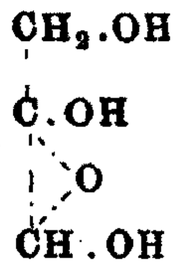
ergeben, die Glycerinsäure wäre als



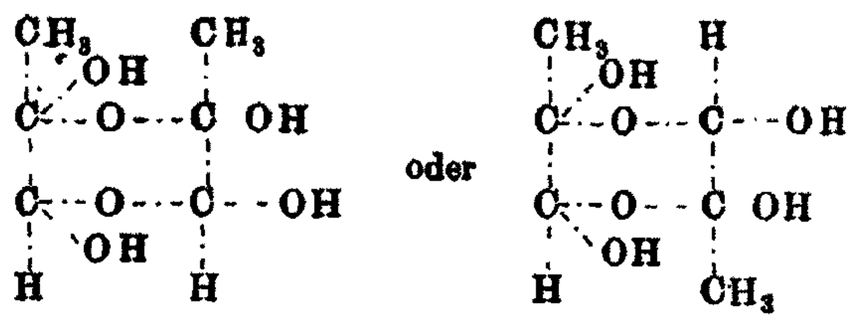
aufzufassen. Dass solche Körper den Charakter starker Säuren haben, kann nicht auffallend sein, ja es erscheint die Bildung einer Säure letzterer Art aus dem Glycerin $CH_2.OH \cdots CH.OH \cdots CH_2.OH$ durchaus plausibel, wenn man daran denkt, dass in der Gruppe der Fettkörper anscheinend die Ersetzungen des Wasserstoffs durch negative Elemente, namentlich auch durch Sauerstoff in erster Linie, mit besonderer Leichtigkeit in grösster Nähe schon vorhandener negativer Atome, also an Stellen geschieht, die der Beeinflussung der letzteren am meisten unterworfen sind. Bei der Glycerinstellung



wird sich dieser Einfluss der Sauerstoff-Atome zunächst auf das mittlere C-Atom concentriren, indessen auch für die beiden anderen im Vergleich zu den einsäurigen Alkoholen verstärkt sein, und so kann es gerade hier geschehen, dass zuerst das Wasserstoffatom der Mittelgruppe und eines einer Endgruppe oxydirt und ersetzt werden und eine Säure



resultirt. Es versteht sich von selbst, dass für diese Formeln Verdoppelungen, ähnlich wie Erlenmeyer solche für die gewöhnlichen Milchsäureformeln anwendete, ebenfalls möglich sind, dass also die Hydracrylsäure vielleicht in einer Form wie



von der sich namentlich auch die Existenz des Heintz'schen Calcium-Zinksalzes ableiten liesse, und ähnlich die Glycerinsäure auftrete. Eine ausführlichere Entwickelung dieser Hypothese, wie sie der Vortragende gab, kann in diesem Referat nicht wohl reproducirt werden, sondern muss, wie auch die Mittheilung der Resultate an sie anzulegender experimenteller Prüfung späteren ausführlicheren Publicationen desselben überlassen bleiben.

In einer anderen Sitzung (27. Februar) machte Hr. Prof. Wislicenus Mittheilung über die Resultate einer Reihe von Versuchen über Einwirkung von Silber- und Kupferstaub auf das Acetyljodür, welche er zum Theil gemeinschaftlich mit Hrn. Stud. Ponomareff ausgeführt hat. Wie Wislicenus früher schon mitgetheilt hat, wirkt Jodacetyl auf staubförmiges Silber im höchsten Grade energisch ein, so dass die dabei stattfindende Wärme-Entwickelung vollkommen genügt, um ein flüssiges Reactionsproduct vollkommen überzudestilliren. Dasselbe enthält noch etwas Jod, von dem es durch nochmalige Behandlung mit Silberstaub vollkommen befreit werden kann. Bei der Rectification geht die Flüssigkeit zwischen 115—140° vollständig über, hinterlässt aber jedesmal einen geringen, nicht flüchtigen Rückstand. Ihre Dämpfe reizen die Nasen-Schleimhaut in heftigster Weise. Die Vermuthung, Diacetyl erhalten zu haben, bestätigte sich insofern nicht, als die Producte der ersten fractionirten Destillation bei der Elementaranalyse Zahlen zwischen den für Essigsäure und Diacetyloxyd berechneten ergaben, und bei erneuter Fractionirung die Antheile von 118 bis 120° Siedepunkt genau die Werthe der ersteren, die von 138 bis 140° durchaus die des Anhydrids ergaben, allen Fractionen haftete indessen, namentlich den niedrigeren, der ganz eigenthümliche, stechende Geruch hartnäckig an, verschwand aber bei längerem Stehen in verschlossenen Gläsern unter Abscheidung einer geringen Menge einer schwarzen kohligen Masse vollständig. Auch Kupferstaub wirkt, nur unter wesentlich geringerer Erwärmung, auf Acetyljodür in ganz gleicher Weise ein. Die Ausführung weiterer Versuche zur Darstellung des Acetyls übertrug der Vortragende Hrn. Ponomareff mit der Anweisung, die Ingredienzien nur im Zustande vollständigster Reinheit anzuwenden, bei der Einwirkung starke Temperaturerhöhungen möglichst zu vermeiden und für die Abwesenheit jeder Spur von Feuchtigkeit, ja selbst des atmosphärischen Sauerstoffs, welcher möglicher-

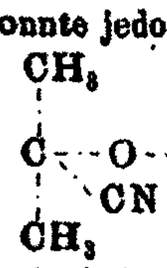
weise das Diacetyl in Essigsäure-Anhydrid umwandeln könnte, zu sorgen. Hr. Ponomareff hat sich der Ausführung dieser Versuche mit grösster Ausdauer und Gewissenhaftigkeit unterzogen, dieselben oft wiederholt, ist indessen stets zu den gleichen, oben angeführten Resultaten gelangt. Es steht danach fest, dass reines Acetyljodür bei der Entjodung durch reine Metallpulver in einer Atmosphäre von reiner Kohlensäure sowohl als von gewöhnlicher Luft Destillat liefert, welches vorwiegend aus Eisessigsäure und Essigsäure-Anhydrid besteht, dem aber eine wechselnde, stets indessen geringe Menge eines heftig riechenden Körpers beigemengt ist, der sich mit der Zeit unter Abscheidung einer braunschwarzen Masse zersetzt, ohne dass alsdann etwas anderes, als Essigsäure und ihr Anhydrid sich nachweisen lässt.

Diese letztere Reaction des bisher nicht isolirbaren Reactionsproductes, in welchem das Diacetyl vermuthet werden darf, gab Andeutungen über die Abstammung des Sauerstoffs und Wasserstoffs, welche mit dem Acetyljodür bei seiner Entjodung zu der Säure und ihrem Anhydrid zusammentreten, Andeutungen, welche sich sofort bei der Untersuchung der Rückstände von Jodmetall und Metall bestätigten, indem die letzteren ziemlich viel organische Substanz enthalten, welche sehr arm an Sauerstoff ist und im Vergleiche zum Kohlenstoffe auch weniger Wasserstoff enthält als das Acetyljodür. Ein Theil des bei der Entjodung entstehenden Acetyls zersetzt sich also wahrscheinlich unter Abgabe von Wasser, welches mit dem Acetyljodür Essigsäure und deren Anhydrid liefert. — Die Versuche über Entjodung des Acetyljodürs zur Darstellung von Diacetyl wird Hr. Prof. Wislicenus fortsetzen lassen, namentlich in der Weise, dass während des Versuchs constant sehr niedrige Temperaturen innegehalten werden und das Acetyljodür in Verdünnung mit einer indifferenten Flüssigkeit zur Einwirkung gebracht wird. Benzol eignet sich hierzu nicht — es tritt in diesem die Abscheidung schwarzer kohliger Massen im Gegentheil recht deutlich und reichlich auf.

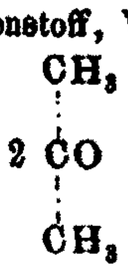
An diese Beobachtung schloss Hr. E. Ador eine den allgemeinen Reactionsverlauf bestätigende Bemerkung an. Bei Darstellung des Phtalyls nämlich aus Phtalylchlorür mit Silberstaub wird ausnahmslos eine nicht unbeträchtliche Menge von Phtalsäure-Anhydrid neben „Schmieren“ erhalten.

Hr. F. Urech, erster Assistent am Universitäts-Laboratorium referirte über ein Cyanid, dass er bei der Darstellung von αOxyisobuttersäure (Acetonsäure) aus Aceton nach einer ihm von Hrn. Prof. Wislicenus vorgeschlagenen, von den bisherigen etwas abweichenden Methode erhalten hat. Es wurde nicht fertiger Cyanwasserstoff mit Aceton unter Mitwirkung von Säuren (HCl) zusammengebracht, sondern Cyankalium mit Aceton überschichtet und allmälig ein langsamer Strom von wässeriger oder gasförmiger Salzsäure hineingeleitet,

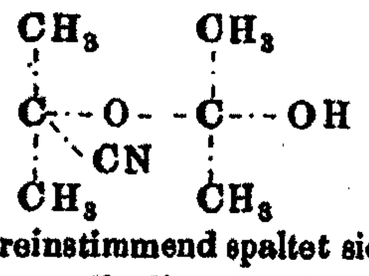
um die Elemente des Cyanwasserstoffs womöglich im *Status nascens* zum Aceton zu addiren; es konnte jedoch nicht das der Acetonsäure entsprechende einfache Cyanid



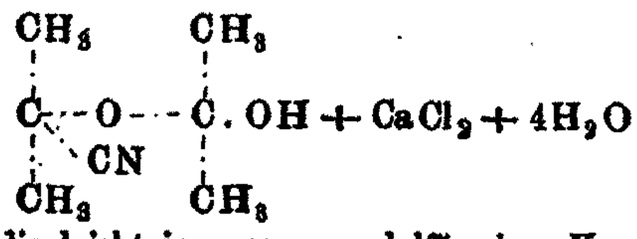
, ein Körper, der wie seine übrigen Homologen sich schwierig rein erhalten lassen wird, dargestellt werden, sondern es resultirte ein leicht auskrystallisirender, bei 135° schmelzender und in prachtvoll glänzenden dünnen Nadeln sublimirbarer Körper, dessen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff einer Verbindung von CN.H mit 2



entspricht und demnach die Structurformel



haben wird. Damit übereinstimmend spaltet sich diese Verbindung auch bei Zusatz von Chlorwasserstoff selbst ohne Anwendung höherer Temperatur unter Abscheidung von Chlorammonium, Aceton und αOxyisobuttersäure. Die neue Substanz ist daher bei obigem Darstellungsverfahren nur erhaltbar, wenn die auf Cyankalium einwirkende Salzsäure unter dem äquivalenten Betrag gehalten wird, so dass nicht Säureüberschuss von vornherein in der angegebenen Weise spaltend einwirken kann. Wie schon von anderen Cyaniden Verbindungen mit Chlormetallen bekannt sind, so wurde auch aus dem neuen, Diacetoncyanhydrin genannten Körper, eine solche mit Chlorcalcium erhalten, welcher die Formel



zukommt, und die leicht in grossen nadelförmigen Krystallen aus ihren Lösungen anschiesst.

Aus einem Vortrag, den Hr. Prof. Weith über Verbindungsverhältnisse der Cyanwasserstoffsäure mit organischen Basen gab, erwähne ich, dass das in Lehrbüchern figurirende blausaure Strychnin, wie schon physiologische Versuche anzudeuten schienen, nicht existirt, die verschiedensten Methoden, die zu dessen Darstellung angewendet wurden, sind völlig fruchtlos geblieben.

Eine grössere Mittheilung, die die HH. Prof. Merz und Weith der Gesellschaft am 30. Januar machten, über Schweflung organischer Körper, namentlich von Anilin und Toluidin ist von den Verfassern selbst vor Kurzem (Heft 7 dieser Berichte) ausführlich veröffentlicht worden.

Von einem früheren Mitglied der „Chemischen Harmonika" Hrn. Prof. V. Wartha in Ofen gelangten brieflich an unsere Gesellschaft zwei Mittheilungen, über die ich auszugsweise hier ebenfalls mitreferire.

Unter dem Titel „Beiträge zur Theorie der Türkischroth-Färberei" giebt Hr. Wartha die Fortsetzung einer Notiz über denselben Gegenstand in No. 12 1870 dieser Berichte.

Den im Handel vorkommenden Türkischroth gefärbten Zeugen lassen sich mit Alkohol 6, 8—11, 6 pCt. theils fette, theils seifenartige Verbindungen entziehen, woraus durch Behandlung mit Ammoniak und Chlorbarium sich gut zu reinigende Baryumsalze fetter Säuren darstellen lassen, während eine bräunliche unverseifbare Fettsubstanz zurückbleibt. Geringe Mengen von Krappfarbstoff geben mit in den alkoholischen Auszug, manchmal auch unzersetztes Oel, in einigen Fällen jedoch liess sich im alkoholischen Extract keine Glycerinverbindung nachweisen. — Nach der Behandlung mit Alkohol zieht Aether oder Ligroin einen prächtig scharlachrothen, an Klarheit und Glanz mit den Anilinfarbstoffen wetteifernden, sehr beständigen Körper aus, der als Ursache des Feuers der Türkischroth gefärbten Zeuge anzusehen ist. Er wird, um ihn von Fett ganz zu befreien, noch einige Male mit absolutem Alkohol ausgezogen und erscheint dann als eine harzige, fette Substanz, vollständig unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

Er wird, selbst beim Kochen, nicht angegriffen von starkem Ammoniak oder mässig concentrirter Kalilauge; mit concentrirter Kalilösung gekocht, wird er dunkler, fast schwarzviolett, löst sich dann in Wasser theilweise mit weinrother Farbe auf, unter Zurücklassung eines in Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslichen Rückstandes. Mit festem Aetzkali geschmolzen giebt er die charakteristische Alizarin-Reaction. — Mit Säuren zersetzt er sich leichter, man erhält mit angesäuertem Alkohol Alizarin, das sich mit gelber Farbe löst, und eine Fettsubstanz, die durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt wird. — Mit der weiteren Untersuchung des Körpers ist Hr. Wartha beschäftigt.

Als Entgegnung auf Bemerkungen Bolley's zu seiner ersten Notiz (Schweizerische Polytechn. Zeitschrift 1870, III, pag. 104) hebt Hr. Wartha hervor, dass er Hinweise auf die von ihm gefundene Verbindung findet in der Beobachtung von Chevreuil, welcher im Türkischroth eine Verbindung des Farbstoffs mit einem modificirten ölartigen Körper, also nicht unverändertem Oel, findet und in der Angabe von

Weissgerber (Persoz, traité de l'impression V. 3, pag. 176), dass mit Aceton oder Terpentinöl aus noch nicht gefärbten Zeugen eine Fettsubstanz extrahirt werden kann, die kein Glycerin mehr liefert; die Versuche, dass damit behandelte Stoffe ohne jede andere Beize im Krappbad satte Töne annehmen, sprechen für die wichtige Rolle dieses Körpers für die Aufnahme von Farbstoff; vielleicht ist der Wartha'sche Körper eben die Verbindung dieser Fettsubstanz mit Alizarin.

Die Angabe von Schwarz, dass Mohnöl Farbstoff aus dem Krapp auszieht, ist zu erklären als eine einfache Lösung von Farbstoff im fetten Oel. Schützenberger hat gefunden, dass der Fettkörper nur zum Theil aus freier Säure besteht, und dass mit Schwefelkohlenstoff sich leicht Alizarin und Fett von einander trennen lassen; allein da Schützenberger mit angesäuertem Alkohol extrahirt, so bekommt er nicht die Wartha'sche Verbindung, sondern deren Zersetzungsproducte neben den mit Alkohol für sich schon ausziehbaren Substanzen: unzersetztes Oel, freie Fettsäure und unverseifbares Fett.

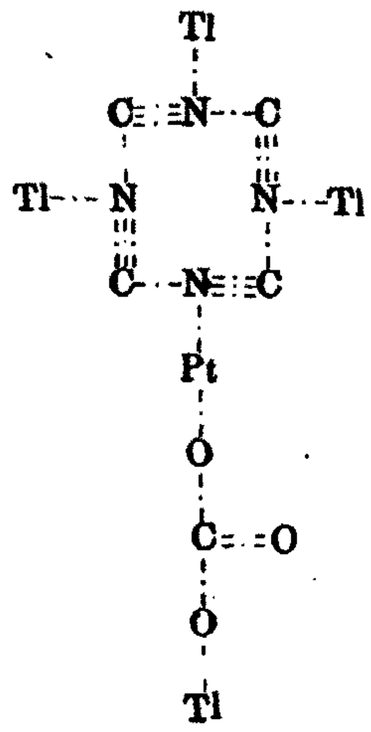
Die zweite Mittheilung von Hrn. Prof. Wartha betrifft eine von ihm schon längst benutzte einfache Methode, kleine Mengen von Schwefel z. B. im Leuchtgas nachzuweisen. „Man befestigt an einem feinem Platindraht eine Perle von Soda und streicht mit derselben die Ränder der Flamme ab. Die gebildeten schwefel- und schwefligsauren Salze werden dann in die leuchtende Flamme versenkt, wodurch sie zu Schwefelnatrium reducirt werden. Man zerdrückt nun die Perle auf dem Porzellanteller und giebt einen Tropfen Nitroprussidnatrium Lösung darauf, wodurch sich die kleinste Spur Schwefel zu erkennen giebt; die Reaction ist 50mal empfindlicher als die Reaction auf Silberblech. Für Leuchtgas genügen 1 — 2 Minuten, während Vogel für seine Schwefelkupfer-Reaction 4 Stunden benöthigt."

---

157. R. Gerstl, aus London am 3. Juni.

Die in der Chemischen Gesellschaft jüngst vorgetragenen Arbeiten waren: „Ueber ein neues Thallium-Doppelsalz", von R. J. Friswell. In der Absicht, Platincyanthallium zu bereiten, hat der Verfasser Lösungen von kohlensaurem Thalliumoxyd und Platincyankalium mit einander vermengt und beim Erkalten der warmen Lösung prachtvolle dichroistische Krystalle erhalten, welche im durchfallenden Lichte purpurroth, im auffallenden Bronzegrün erscheinen. Die Analyse dieses Salzes ergab, dass es nicht das gewünschte Platincyanthallium war, sondern eine Verbindung von kohlensaurem Thalliumoxyd mit Platincyanthallium, Tl_2CO_3, Tl_2PtCy_4. Mit Säuren behandelt entwickelt dies Salz Kohlensäure, und mit Jodkalium zersetzt es sich unter Bildung

von Jodthallium, Platincyankalium und kohlensaurem Kali. In kaltem Wasser ist es beinahe unlöslich, in heissem ein wenig löslich; die Lösung ist absolut farblos und hat keine Absorptionslinien im Spektrum. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als mit Endflächen begrenzte hexagonale Prismen, doch ist Herr Friswell nicht ganz sicher in dieser Beziehung, sondern vielmehr geneigt, dieselben, als in das trimetrische System gehörig anzunehmen. Der Verfasser betrachtet dies Platincyanthalliumcarbonat als ein wahres Doppelsalz, d. h. als eine moleculare, und nicht atomistische Verbindung. Es sei noch bemerkt, dass dies Salz all die gewöhnlichen Reactionen des Thalliums zeigt. Prof. Frankland sieht die neue Verbindung als eine atomistische an, wie in der That alle Doppelcyanide angesehen werden sollten;



in dem in Rede stehenden Falle würde das Platin die Verbindung zwischen dem Cyanthallium und dem kohlensauren Thalliumoxyd herstellen. Auch Prof. Williamson meint, dass das neue Salz eine atomistische Verbindung wäre, doch ist er nicht geneigt, die von Prof. Frankland aufgezeichnete Darstellung unbedingt anzunehmen. Dr. Gladstone glaubt, der Umstand, dass das prachtvoll gefärbte Salz aus farbloser Lösung sich ausscheidet, deute auf eine moleculare Aenderung im Augenblicke der Krystallbildung, und meint, dass eine Bestimmung der Refractions-Indices der Krystalle und der Lösung einige Aufklärung hierüber geben würde.

„Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Dichlorphenol-Schwefelsäure", von Dr. Armstrong. Diese Reaction wurde angestellt in der Hoffnung, dass dabei ein Nitrochlorphenol erhalten würde nach der Gleichung:

$$C_6H_2Cl_2 : SO_3H . OH + HNO_3 = C_6H_2Cl_2 . NO_2 . OH + H_2SO_4.$$

Angenommen Petersen's Ansicht über die Constitution der Nitrochlorphenole sei eine richtige, so erschien es wahrscheinlich, dass das so gewonnene Nitrodichlorphenol identisch sein müsste mit dem jüngst von Petersen durch Nitrirung der Chlorphenolschwefelsäure erhaltenen, dem er die Structur 1, 2, 3, 4 zuschreibt, — die Nitrogruppe in 4, die zwei Chloratome in 2 und 3. Aus Kekulé's Paraphenolschwefelsäure, in welcher HSO_3 in 4 gelagert ist, haben Kolbe und Gaube eine Dichlorphenolschwefelsäure bereitet, worin die beiden Cl höchst wahrscheinlich 2 und 3 einnehmen. Wenn nun durch Einwirkung von HNO_3 auf diese Säure eine directe Ersetzung der HSO_3 Gruppe durch NO_2 stattfände, so wäre zu erwarten, dass ein mit Petersen's Nitro-

dichlorphenol identischer Körper entstehen würde. Das nach Kolbe's und Gaube's Anweisung bereitete dichlorphenolschwefelsaure Kali wurde von Dr. Armstrong mit Salpetersäure von 1.36 spec. Gew. behandelt das Salz löste sich, die Lösung erwärmte sich bis auf ungefähr 58°, wobei dann unter Gasentwicklung eine grosse Menge von Krystallen sich ausschied. Das Ganze wurde nun mit kaltem Wasser versetzt und das Nitroproduct durch Filtriren getrennt. Beim Erwärmen des Filtrates und nachherigem Abkühlen ward eine weitere Menge desselben Körpers ausgeschieden. Derselbe wurde aus kochendem Wasser, in welchem er ziemlich löslich ist, umkrystallisirt, und so in schwefelgelben, glänzenden Schuppen, die bei 109—110° schmelzen, erhalten. Das Kalisalz dieser Säure krystallisirt in kurzen, lichtgelben Nadeln, die ein Molecül Krystallwasser enthalten. Petersen's Körper schmilzt bei 106° und liefert ihm ein feurigrothes, wasserfreies Kalisalz. Dr. Armstrong's Säure war somit nicht dieselbe, die Petersen gefunden hatte. Eine Chlorbestimmung erwies die in Rede stehende Verbindung als ein Dinitrochlorphenol; es hat also nicht bloss eine Substitution des HSO_3 durch NO_2 statt gehabt, sondern auch ein Cl ist durch NO_2 ersetzt worden. Eine nähere Vergleichung der Salze derselben mit denen des bekannten Dinitrochlorphenols, und ferner ihr Schmelzpunkt zeigten die Identität dieses Dinitrochlorphenols mit dem von Faust und Saame erhaltenen. Durch Behandlung seines Nitrodichlorphenols mit heisser, concentrirter Salpetersäure erhielt Petersen das Dinitrochlorphenol von Dubois (Schmelzpunkt: 80.5°); dies, sowie die Bildung des bei 110° schmelzenden Dinitrochlorphenols deutet darauf, dass Petersen in seiner Reaction mit NO_3H auf Dichlorphenolschwefelsäure, nicht Dichlornitrophenol — das nachher durch weitere Einwirkung der Salpetersäure in den Dinitro-Körper überging — erhalten haben konnte, weil sonst in Dr. Armstrong's Versuche das Dinitrochlorphenol von Dubois, und nicht jenes von Faust und Saame hätte entstehen müssen. Aus diesem Versuche geht, nach Dr. Armstrong, hervor, dass entweder Petersen's Ansicht über die Constitution des Nitrochlorphenols geändert werden muss, oder dass in dem durch NO_3H aus Dichlorphenolschwefelsäure enthaltenen Körper die NO_2 Gruppe nicht den Platz der ausgetretenen HSO_3 Gruppe einnimmt, — eine Vermuthung, die gar wenig Wahrscheinlichkeit besitzt.

Dr. Armstrong machte sodann eine vorläufige Mittheilung über die Bildung eines isomeren Dinitrophenols. Er bereitete eine grössere Menge Dinitrophenols nach Kolbe's Vorschrift und führte es, behufs Reinigung, in das Kalisalz über, wobei er ausser den charakteristischen Krystallen noch ein körniges, lichtbraunes Kalisalz erhielt, von dem eine Nitroverbindung abgeschieden wurde, welche, zwar identisch in der Zusammensetzung, doch ganz verschieden in den Eigenschaften

von dem gewöhnlichen Dinitrophenol ist. Es ist ziemlich löslich in heissem Wasser, woraus es erst nach längerer Zeit in glänzend gelben Spiessen sich ausscheidet; es schmilzt unter Wasser zu einem Oele und bildet, wenn trocken, gelblich braune, fettig anzufühlende Schuppen; sein Schmelzpunkt ist bei etwa 90°. Das gewöhnliche Dinitrophenol ist sehr schwer löslich in Wasser, scheidet sich aus solcher Lösung sehr schnell aus, schmilzt nicht unter Wasser, wenn erhitzt, bildet, wenn trocken, ein blass schmutziggelbes, sandiges Pulver und schmilzt bei 113°.

Im Laufe der auf diese Mittheilung gefolgten Discussion nahm Prof. Williamson Gelegenheit, seine Ansicht über die Constitution des Benzols vorzubringen. Er arrangirt die Kohlenstoffe nicht in einer Ebene, sondern im Raume, etwa als zwei über einander liegende Dreiecke, wobei jeder Kohlenstoff mittelst eines Viertels seiner Bindungskraft an je einem zunächst gelagerten Kohlenstoff gebunden ist; mit dem vierten Viertel hängt derselbe an einem Wasserstoff.

Die folgenden Notizen über die in der „Royal Society" eingegangenen chemischen Mittheilungen gebe ich aus den „Proceedings" der Gesellschaft: „Ueber Blei-Molybdän-Vanadate und ein neues Mineral von Leadhills (Schottland)", von Dr. A. Schrauf. Der Verfasser fand in der Wiener Kaiserl. Mineraliensammlung ein vanadomolybdänsaures Bleioxyd von Leadhills, welches in seinen krystallographischen und chemischen Eigenschaften so sehr von Wulfenit, Descloizit und andern hierher gehörigen Bleisalzen abweicht, dass er es als den Typus einer neuen Art, die er der schön morgenrothen Farbe wegen „Eosit" bezeichnet, ansieht. Der Autor beschreibt in Details alle Eigenschaften des neuen Minerals, macht Betrachtungen über die paragenetischen Beziehungen desselben und schliesst das längere, ungemein sorgfältig ausgearbeitete Memoire mit den folgenden Bemerkungen: Eosit ist ein Blei-Vanado-Molybdat; die rothen Varietäten von Wulfenit haben eine Beimengung von Chrom, sind aber krystallographisch nicht verschieden von den übrigen Varietäten; Descloizit ist isomorph mit Anglesit, — somit erscheinen die Resultate der Analyse von Descloizit fraglich; die rothe Spielart des Vanadinits von Kappel ist identisch mit dem peruvianischen Descloizit; die hellere Varietät von derselben Localität ist in chemischen Beziehungen nahezu identisch mit Dechenit von Schlettenbach und in Krystallform mit Descloizit.

„Ueber die durch chemische Vereinigung erzeugte Aenderung von Druck und Volum", von Berthelot. Diese Mittheilung, wenngleich ziemlich gedrängt, kann Raumes halber nicht vollständig, und Verständnisses halber nicht abgekürzt gegeben werden.

PS. Die Zusammenstellung der Elemente nach ihren Atomgewichten von Odling, deren ich am Schlusse meiner letzten Corre-

spondenz (S. 484) erwähnte, findet sich nicht in dem Artikel „*Metals*", sondern in einem andern, der „*Metals, atomic weights and classification of*" betitelt ist (*Dictionary of chemistry* III, S. 975).

---

158. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2580. J. E. Bingham, Sheffield. „Verzinnung auf electrolytischem Wege." Datirt 28. September 1870.

Das zur Verzinnung dienende Bad wird auf folgende Weise bereitet: Käufliches Zinn wird in Salzsäure gelöst, aus der Lösung mittelst Kalilauge niedergeschlagen, der Niederschlag wird durch Waschen von der Säure befreit, und in eine Lösung von Cyankalium und kaustischem Kali gebracht; wenn das Metall vollständig gelöst worden, so wird der Lösung Kalkhydrat zugesetzt. In dem so präparirtem Bade werden Zinnplatten und die zu überziehenden Artikel aufgehängt, welche beide in gewöhnlicher Weise mit der Batterie verbunden werden. Fast alle in der Technik verwendeten Metalle können in diesem Bade verzinnt werden.

2641. H. Deacon, Widnes. „Darstellung von Schwefelsäure." Datirt 5. October 1870.

Die Erfindung bezieht sich auf die gleichzeitige Production von Schwefelsäure und Salzsäure, welche dadurch bewerkstelligt wird, dass die vereinigten Schwefligsäure- und Salzsäuregase mit Sauerstoff (oder atmosphärischer Luft) und Wasserdampf vermengt über mit Lösung von Kupfervitriol getränkte Ziegelsteine streichen.

2653. C. F. Kirkmann, London. „Behandlung von Cloakenstoffen." Datirt 6. October 1870.

Die gesammte Cloakenmasse wird durch mehrere über einander liegende Kufen, deren Böden durchlöchert sind, und von denen die oberste die grössten, die unterste die kleinsten Löcher besitzt, geleitet, um Rumpelwerk, Sand u. dgl. zurückzuhalten. Die so erhaltene schlammige Flüssigkeit wird in geeignete Kammern rinnen gelassen, wo dieselbe mit Kohlensäure behandelt wird, um die üblen Gerüche zu entfernen, und die soweit gereinigte Lösung wird nun durch ein Bett von Ziegelstücken, gebranntem Thon und ähnlichem Material filtrirt, an das alles Ammoniak und die andern befruchtenden Salze abgegeben werden. Die jetzt schon ziemlich reine Flüssigkeit wird durch Räumlichkeiten geleitet, in denen grosse Zink- und Kupferplatten aufgestellt sind, durch welche ein die letzten Spuren organischer Materie zerstörender Strom hervorgerufen wird. Das aus dieser Räum-

lichkeit ausfliessende Wasser ist rein genug für irgend welche häusliche Zwecke. Die oben erwähnten Ziegel- und Thonstücke können natürlich als Dünger verwendet werden.

2664. A. Mc Niel, Tiverton und W. Wheaton, Exeter. „Reinigung des in Gaswerken benützten Eisenoxydes." Datirt 7. Oct. 1870.

Bekanntlich wird zur Absorption des Ammoniaks und der Schwefelproducte des Leuchtgases Eisenoxydhydrat gebraucht. Das benützte Oxyd wird wiederbelebt durch allmäliges Verdunstenlassen an der freien Luft, welche Methode natürlich sehr unangenehm für die in der Nachbarschaft der Fabriken lebende Bevölkerung ist. Diesem Uebelstande abzuhelfen und gleichzeitig die mit dem Oxyde vereinigten Gase zu verwerthen, erhitzen die Patentinhaber das zu reinigende Oxyd in geschlossenen Gefässen und leiten die frei gemachten Gase in thierische Stoffe enthaltende Kasten. Diese mit den Gasen imprägnirten Materialien bilden einen vorzüglichen Dünger.

2677. J. Mason und A. Parkes, Warwick. „Darstellung von Mangan und von Manganlegirungen. Datirt 10. October 1870.

Zur Darstellung des Mangans wird ein Oxyd, Chlorid, oder sonst eine Verbindung derselben mit fein gepulverter Kohle vermengt und in Graphit- oder auch Thontiegeln bis zur hellen Rothgluth erhitzt. Die Kohle ist in grossem Ueberschusse zu nehmen, um das Zusammenschmelzen oder Zusammensintern der Materialien im Tiegel zu verhindern. In der Bereitung von Manganlegirungen wird zu dem eben beschriebenen Gemenge das in die Legirung zu bringende Metall, wie Eisen, Kupfer, Nickel gebracht.

2728. G. Batty, London. „Concentrirtes Nahrungsmittel." Datirt 17. October 1870.

Es ist dies eine Mischung von 32 Gewichtstheilen Erbsenmehl, 3 Liebig's *Extractum Carnis* und 1 concentr. Fleischessenz. Die letztere Substanz ist ein im Handel vorkommendes Fleischpräparat. Den erwähnten Stoffen wird dann noch ein frisches Gemüse, wie Zwiebeln, Kohl u. dergl. zugesetzt, und das Gemenge bei gelinder Wärme getrocknet. Kocht man dieses Nahrungsmittel mit Wasser, so wird eine schmackhafte, nahrhafte Suppe erhalten.

2745. P. Toepler, London. „Waschen der Wolle." Datirt 18. October 1870.

Nach diesem Verfahren wird die Wolle mit kaltem Amylalkohol behandelt, wodurch das Fett fortgeschafft wird, ohne dass es nöthig wäre, Hitze in Anwendung zu bringen.

2761. A. Ford, London. „Färben von Kautschuk.“ Datirt 20. October 1870.

Kautschuk, Guttapercha, Harze vereinigen sich recht wohl mit Anilin färben, und dieser Umstand wird vom Patentinhaber benützt, um Gegenständen aus obigen Materialien die schönen Farben des Anilins zu ertheilen. Es geschieht dies durch Eintauchen der zu färbenden Artikel in eine auf 150° erwärmte wässerige Lösung von Anilin. Handelt es sich um Guttapercha und Kautschuk, so ist es vortheilhaft, die Gegenstände für mehrere Stunden in Wasser zu halten, bevor man dieselben in das Anilinbad bringt. Oft ist es aber auch nöthig, die zu färbenden Stoffe mit Naphta oder Methylalkohol, oder sonst einem entsprechenden Lösungsmittel einzureiben, damit die Farben wohl aufgenommen werden. Die mit Anilin gefärbten Artikel sind transparent und besitzen einen schönen seidenartigen Schimmer.

2782. W. E. Newton, London. (Für J. R. Buchanan, New-York.) „Salzgewinnung.“ Datirt 21. October 1870.

Dies Patent bezieht sich grösstentheils auf die in der Abscheidung des Salzes aus der Soole erforderlichen Mechanismen; doch wird die Soole einer der Concentration vorangehenden Reinigung unterworfen. Chlormagnesium wird durch kohlensaures Natron entfernt; Chlorcalcium durch kohlensaures oder schwefelsaures Natron; Kiesel- und Phosphorsäure, organische Materien werden durch Kalkhydrat weggeschafft. Sind aber die erdigen Chloride oder die Sulfate von Natron und Magnesia in sehr grossen Mengen zugegen, so ist es billiger, die vorläufige chemische Behandlung zu unterlassen, und jene Stoffe durch Eindickung der Soole ausscheiden zu lassen.

2783. J. Hoyle, Wheelton, England. „Metall für Zapfenlager.“ Datirt 22. October 1870.

Diese Legirung, bestehend aus 24 Gewichtstheilen Zinn, 32 Blei und 6 Antimon, kann Friction ohne Erhitzung für längere Zeit als andere Compositionen ertragen.

2790. W. R. Lake, London. (Für G. T. Chapman, New-York. „Kautschuk-Email für metallische Oberflächen.“ Datirt 22. Oct. 1870.

Guttapercha oder Kautschuk wird in Terpentinöl, Benzin oder Kautschuköl gelöst, der Lösung Schwefel — ein halbes Pfund zu je einem Pfunde Kautschuck — und etwas gepulverter Feldspath oder Gyps, oder Bimstein zugesetzt, und die Mischung mit irgend einem mineralischen Farbstoff gefärbt. Der so erhaltene Brei wird nun auf das zu überziehende Metall gebracht, und dieses einer Temperatur von

etwa 120° bis 160° C. ausgesetzt. Man gewinnt so ein glänzendes, sehr politurfähiges Email.

2800. J. Down, Widnes. „Gewinnung des Kupfers aus Kupferpyriten.„ Datirt 24. October 1870.

Das Verfahren bezieht sich auf Lösungen, welche das beim Rösten von Pyriten gewonnene Kupfer enthalten, und besteht im Zusatze von Aetzkalk oder kohlensaurem Kalk zur Lösung, bevor das Kupfer durch Eisen niedergeschlagen wird. So erhaltenes Kupfer ist besonders rein.

Anmerkung zu Patent 2092.*) Der in jenem Patente beschriebene Process zur Reinigung des Roheisens wurde seither im *Iron and Steel Institute* einer lebhaften Discussion unterzogen. Er ward beinahe einstimmig als werthlos bezeichnet. In den riesigen Eisenwerken zu Dowlais, Middlesborough, den *Landore Siemens Steel Works* sind ausgedehnte Versuche angestellt worden, — in keinem einzigen Falle wurde besseres, als durch die gewöhnlichen Mittel erhaltbares, Eisen gewonnen.

*) Dieses Berichte IV. 287.

Nächste Sitzung: 12. Juni.

Vor derselben, 6½ Uhr: General-Versammlung (cf. Protocoll der Sitzung vom 8. Mai d. J.)

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY