

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1871 . Juni-Dez..

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 2

1871

A. VIALETTE

Cfmg

BERICHTE
DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT ZU BERLIN

4
1871
II



VIERTER JAHRGANG
1871
Juni bis Dezember

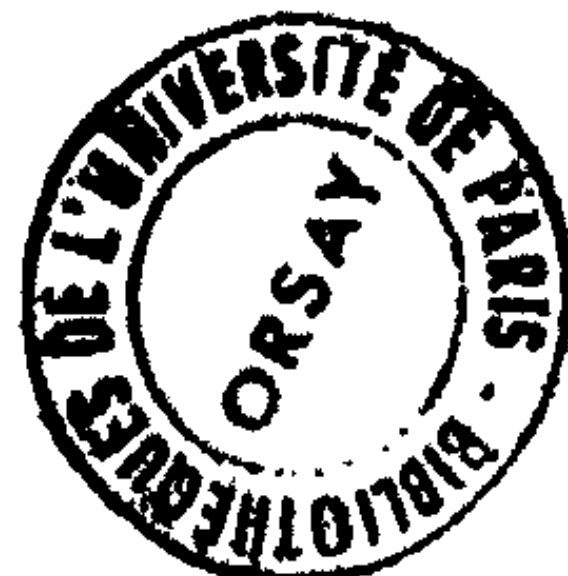
(Nachdruck 1967)

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

**BERICHTE DER DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
ZU BERLIN**

cpm9

BERICHTE
DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT ZU BERLIN



VIERTER JAHRGANG
1871
Juni bis Dezember

(Nachdruck 1967)

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

PRINTED IN
WEST GERMANY

Offsetdruck von Julius Beltz, Weinheim/Bergstr.
Verlagsnummer 5637

General-Versammlung vom 12. Juni 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.



Der Präsident verliest die Einladung des Vorstandes zur General-Versammlung (conf. Protocoll der Sitzung vom 8. Mai d. J.) und bemerkt dazu, daß der Vorstand es für wünschenswerth erachte, diese für die Gesellschaft so wichtige Angelegenheit einer nochmaligen Prüfung zu unterwerfen und daher die Versammlung bitte, die Discussion darüber bis auf Weiteres zu vertagen. Da die Versammlung hierzu ihre Genehmigung ertheilt, erklärt der Präsident den sonst noch vorliegenden Antrag von Gräbe u. Gen. für erledigt und spricht den Schluss der General-Versammlung aus.

Sitzung vom 12. Juni 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder

die Herren:

Wilh. Majert } Berlin;
Friedr. Wescott }

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

F. Adrian, Dr. phil., Apotheker, Mühlhausen (Elsass),
Barry, stud. chem., Halle a. S.,
N. Bunge, Professor, Kiew,
L. Marquardt, Dr. phil., Hamburg,
O. Pawel, Assistent, Wien,
R. Pribram, Dr. phil., Leipzig,
F. Stohmann, Professor, Halle a. S.,
J. F. Walker aus Cambridge, Bonn.

Mittheilungen.

159. H. Ludwig: Ueber die Dichtigkeit der Elemente, verglichen mit den Dichtigkeiten ihrer Oxyde.

(Eingegangen am 6. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In seiner Geschichte der Metalle (Wien, 1857, S. 20) bemerkt Zippe in Betreff der Eintheilung derselben, dass J. N. v. Fuchs hierbei das Verhältniss des eigenthümlichen Gewichtes der Metalle zu dem ihrer Oxyde als eine wichtige Eigenschaft derselben zur Geltung gebracht habe. Wenn man als Regel annehme, dass die Dichte der Verbindung eines starren Körpers mit einem gasförmigen geringer sein müsse, als die des ersteren, so finden sich von dieser Regel einige merkwürdige Ausnahmen, welche ihren Grund in anderen, grossentheils noch unbekanntem, oder noch unbeachtet gebliebenen Verhältnissen haben müssen. „Wir wissen, dass bei der Mehrzahl der Metalle die eigenthümlichen Gewichte derselben grösser sind, als die ihrer Oxyde; es giebt aber auch eine beträchtliche Anzahl, bei denen dieses Verhältniss das Umgekehrte ist. Dieses ist der Fall bei den Metallen der Alkalien, wahrscheinlich auch bei denen der Erden, oder wenigstens bei der Mehrzahl derselben. Nach diesen Verhältnissen mag eine Eintheilung der Metalle in schwere und leichte gestattet sein.“

J. N. v. Fuchs, in einer Abhandlung über den Graphit und verwandte Gegenstände (gelesen in der Akademie der Wissenschaften in München am 11. Juli 1835, abgedruckt im Journ. f. pract. Chem. 1836, 7. Bd., S. 353), hebt besonders hervor, dass die Metalloide, zu denen er auch die elementaren Grundlagen der Alkalien und Erden rechnet, wenn nicht alle, doch gewiss bei weitem die meisten, specifisch leichter seien, als ihre Producte mit Sauerstoff, was bei keinem Metalle der Fall sei.

Hermann Kopp (über die Vorausbestimmung des specifischen Gewichtes einiger Klassen chemischer Verbindungen, Pogg. Ann. d. Ch. u. Phys. 1839, Bd. 47, S. 147) bemerkt ausdrücklich, dass alle leichten Metalle ein geringeres specifisches Gewicht haben als ihre Oxyde, die schweren hingegen ein umgekehrtes Verhältniss befolgen; es sei das ein Hauptunterscheidungszeichen zwischen beiden Abtheilungen.

In meinen Grundzügen der analytischen Chemie unorganischer Substanzen (Jena, 1851, S. 6) stellte ich die Leichtmetalle als solche Metalle auf, welche eine geringere Dichtigkeit besitzen als ihre Oxyde, die Schwermetalle als solche, deren Dichtigkeit grösser ist, als diejenige ihrer Oxyde. Später (Archiv d. Pharm. 1855, II. R., 81. Bd., S. 264) belegte ich diese Definition mit Anführung neuer Beispiele.

F. Woehler (Grundriss der Chemie, I. Th. Unorganische Chemie, 13. Aufl. 1863, S. 130) sagt über dieses Verhältniss: „Die Alkali- und Erden-Metalle nennt man auch leichte Metalle, die übrigen schwere Metalle. Die leichten Metalle bilden nur basische Oxyde. Diese sind specifisch schwerer als die Metalle selbst und alle farblos.“

Strecker (Kurzes Lehrb. d. anorg. Chemie, 7. Aufl. 1866, S. 272) theilt die Metalle in 2 Hauptgruppen. In die erste Abtheilung rechnet er die mit der grössten Affinität zu Sauerstoff begabten Metalle. Diese Metalle besitzen ein specifisches Gewicht unter 5,0 und heissen leichte Metalle.

„Die Oxyde dieser Metalle sind specifisch schwerer als die Metalle selbst. Die Metalle der 2. Abtheilung besitzen zum Sauerstoff weniger Verwandtschaft, ihr specifisches Gewicht ist grösser als 5,0 und ihre Oxyde sind specifisch leichter als die Metalle selbst. Das Thallium nähert sich in manchen seiner Eigenschaften den Metallen der ersten Abtheilung, sein bedeutendes specifisches Gewicht, so wie andere Eigenschaften, verweisen es in die zweite Abtheilung.“

Die schönen Arbeiten Graham's über den Wasserstoff haben gezeigt, dass das in seiner Legirung mit Palladium befindliche „feste Hydrogenium“ das specifische Gewicht 0,711 bis 0,7545, im Mittel 0,733 (Wasser = 1,000) besitze. Das Hydrogenium gehört mithin zu den Leichtmetallen.

Hält man nun Umschau unter den übrigen bisherigen Nichtmetallen (Metalloïden), so tritt uns nur noch das auf der Grenze stehende Silicium als ein solches Element entgegen, das specifisch leichter ist als sein Oxyd; alle übrigen Metalloïde hingegen verhalten sich, so weit wir nachkommen können, in Beziehung des Dichtigkeitwechsels den Schwermetallen ähnlich. Wir dürfen sonach die Classification der Metalle auf die Classification aller Elemente ausdehnen und Leichtelemente den Schwerelementen gegenüberstellen. Die ersteren zählen die stärksten Basenzeuger, die letzteren die stärksten Säurenzeuger zu ihren Gliedern.

In dem Folgenden führe ich die Elemente und ihre Oxyde (so weit letztere zur Vergleichung nöthig sind) nebst den betreffenden specifischen Gewichten auf:

I. Leichtelemente.

- | | spec. Gew. |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1) Wasserstoff, fester, Hydrogenium | 0,733 (Th. Graham). |
| Wasser . . . | 1,000 |
| 2) Silicium . . . | 2,49 bei 10° C. (Fr. Woehler). |
| Kieselerde . . . | 2,652 bei 4° C. (Dumas u. Lecoyer). |
- Beide geben Oxyde ohne jede saure, noch alkalische Reaction, sie schliessen sich darin den Erdmetallen an.

- 3) Kalium 0,865 (Gay-Lussac u. Thénard).
 Kali 2,656 (Karsten).
- 4) Natrium 0,97223 (Gay-Lussac u. Thénard).
 0,985 (H. Schroeder; Jahresb. f. 1859.
 S. 12).
 Natron 2,805 (Karsten).
- 5) Rubidium 1,516 (Bunsen).
 Rubidion ?
- 6) Cäsium und Cäsion ?
- 7) Lithium 0,594 (Bunsen).
 Lithion ?
- 8) Calcium 1,578 (Bunsen u. Matthiesen).
 1,55 (Liès-Bodart u. Jobin).
 Kalk 3,08 bei 4° C. im Vacuum (Dumas und
 Lecoyer).
- 9) Strontium 2,542 (Bunsen).
 Strontian 3,932 (Bunsen).
- 10) Baryum 4,0 (oder etwas mehr) (Clarke; L. Gmelin's Handb. II. 1853. S. 125).
 Baryt 4,7322 (ungefähr) (Karsten, a. a. O. S. 126).
- 11) Magnesium 1,743 bei + 5° C. (Bunsen).
 1,75 (Caron u. Deville, Ann. chim.
 phys., mars 1857).
 1,870 (Fr. Woehler).
 Magnesia 3,200 (Karsten).
 Periklas 3,75
- 12) Beryllium 2,1 (Henry Debray, Ann. chim. phys.
 [III.], 44, 10; Mai 1855).
 Beryllerde 2,967 (L. Gmelin's Handb., 5. Aufl. II. 267;
 nach Eckeberg).
 3,07 (Geuther's Lehrb. d. Chem.).
- 13) Aluminium 2,670 (Woehler).
 Thonerde (künstl.) 4,152 bei 4° C. im Vacuum (Dumas und
 Lecoyer)
 Rubin 3,531 (Brisson).
 Sapphir 3,562 (Muschenbroek).
 Korund 3,944 (Mohs).
 " 4,009 (Breithaupt).
- 14) Zirkonium 4,15 (Troost, Jahresb. 1865, 183).
 Zirkonerde 4,35 (L. Gmelin's Handb. II. 1853, 310).
 " 5,45 (R. Hermann, Jahresb. 1866, 191).
- 15) Yttrium ?
 Yttererde 4,842 (Eckeberg, Gmelin's Handb. 1853.
 II. 257).

- 16) Erbium ?
 Erbinerde ?
- 17) Cerium 5,5 bei 12° C. (Woehler, Ann. Ch. Ph.
 144, 251).
 Ceroxydoxydul 6,93 bis 7,09 bei 15° C. (Nordenskiöld;
 Jahrb. 1861, 184).
- 18) Lanthan ?
 Lanthanoxyd . 5,94 (R. Hermann, Jahrb. 1861,
 S. 192 u. 195).
- 19) Didym ?
 Didymoxyd . 6,64 (R. Hermann, a. a. O.).
 " . 5,825 bei 14° C. (Nordenskiöld,
 a. a. O. 197).
- 20) Thorium 7,657 bis 7,795 (Chydenius, Jahrb.
 1863, 194).
 Thorerde . . 9,7 (Chydenius und Nordenskiöld,
 Jahrb. f. 1860, 134).
 " . . 9,077 bis 9,20 (Chydenius, Jahrb. f.
 1863, 194).

Die letzten Zahlen (für Cerium und Thorium 5,5 und 7,795) zeigen, dass die willkürlich angenommene Grenze der Leicht- und Schwermetalle, nämlich eine Dichtigkeit über 5,0, nicht mehr zutrifft.

II. Schwerelemente.

Spec. Gew.

- 1) Sauerstoff. Noch nicht im festen Zustande bekannt.
- 2) Fluor. " " " " " "
- 3) Chlor. " " " " " "
 (tropfbarflüssiges 1,38. *)
 Ueberchlorsäurehydrat HO, ClO^7 1,782 bei 15°,5 (Geuther's
 Lehrb. d. Chem. 1869, 145).
 Ueberchlorsäurehydrat 3 HO, ClO^7 1,811 bei 50° (ebend.).
- 4) Brom, tropfbarflüssiges, 2,97 bis 2,99.
 Bromsäure u. Unterbromsäure ?
- 5) Jod, festes, 4,948 bei 17° C. (Gay-Lussac).
 Jodsäure 4,250 (Filhol).
- 6) Selen 4,32 (Berzelius).
 amorphes 4,245 bis 4,286 (Schaffgotsch).
 krystallisirtes 4,796 bis 4,805 (Derselbe).
 " 4,808 bei 15° C. (Hittorf).
 Selensäurehydrat HO, SeO^3 2,625 (auf 285° abgedampfte
 Säure. L. Gmelin, V. Aufl. I., 682).

*) Tropfbarflüssige unterchlorige Säure, schwerer als Wasser (Pelouse).
 Tropfbare Unterchlorsäure von ungefähr 1,5 spezifisches Gewicht (Niemann.)

- 7) Schwefel, natürlicher, in Rhombenoctaëdern krystallisirender
 2,045 (L. Gmelin's Handb.
 1- u. 2gliedriger . . . 1,982 (Marchand u. Scheerer).
 amorpher 1,957 (Dieselben).
 Schwefelsäureanhydrid . 1,97 bei 20° C. (Bussy).
 Schweflige Säure, tropf-
 barflüssige 1,45 (Bussy).
- 8) Stickstoff. Noch nicht im festen Zustande bekannt.
 Untersalpetersäure 1,45
 Salpetersäurehydrat, stärkster 1,552 bei 20° C. (Millon).
 Ammoniak bei 0° unter 6½ Atm. Druck 0,6284; bei — 80° C.
 krystallinisch erstarrend (Geuther's Lehrb. 91).
- 9) Phosphor, gewöhnlicher . 1,840 (Schrötter).
 rother 2,106 (Schrötter).
 Phosphorsäuretrihydrat . 1,88 bei 15° C. (H. Schiff).
- 10) Bor, diamantartiges 2,68 (Wöhler u. H. St. Claire
 Deville).
 Borsäure 1,88 bei 4° C. im Vacuum (Dumas
 u. Lecoyer).
- 11) Kohlenstoff. Diamant . 8,5
 Natürlicher Graphit . . 2,273 (Regnault).
 Gereinigter Graphit . . 2,14 (N. v. Fuchs).
 " " . . . 1,802 bis 1,844 bei 20° C. (Loewe).
 " " . . . 2,25 bis 2,26 (Brodie).
 Organische Kohle, ungefähr 1,57 (L. Gmelin).
 Flüssige Kohlensäure
 bei 0° C. 0,83 (Thilorier).
 bei — 20° C. 0,90 (Thilorier).
- 12) Arsen, krystallisirtes . . . 5,728 (Bettendorff, Ann. Chem.
 Pharm., Oct. 1867.)
 Octaëdrische arsenige Säure 3,7202 (Karsten).
 Amorphe arsenige Säure 3,698 bei 4° C. im Vacuum (Du-
 mas u. Lecoyer).
 " " " 3,7026 (Karsten).
 Arsensäure 3,7342 (Derselbe).
- 13) Tellur 6,2445 (Berzelius).
 " 6,1379 (Magnus).
 Telluroxyd 5,93 bei 20° C. (Schafarik).
- 14) Antimon. 6,7006 (Karsten), 6,702 (Brisson), 6,712 (Hat-
 chett, 6,713 bei 14° C. (Matthiessen 1860), 6,715 bei
 16° C. (Marchand u. Scheerer), 6,723 (Böckmann),
 6,860 (Bergmann), 6,697 im Vacuum, Wasser bei 3°, 9
 = 1,000 (H. Schröder, Jahresb. 1859, S. 12).
 Nadelförmiges Antimonoxyd 5,778 (Boullay).

	Antimonsäure	6,525 (Derselbe).
	Antimonige Säure	6,6952 (Karsten).
15)	Vanad	5,5 bei 15° C. (Roscoß, Ann. Ch. Ph. Suppl. VII., 85).
	Vanadoxydul	4,72 bei 16° C. (Schafarik, 1863).
	Vanadsäure	3,472 bis 3,510 (Ders. 1858).
	"	3,56 bei 20° C. (Ders., Jahrb. 1863, 15).
16)	Chrom	6,81 bei 25° C. (Woehler).
	Chromoxyd	5,01 (H. Schröder, 1859).
	"	5,21 (Woehler).
	Chromsäure	2,819 bei 20° C. (Schafarik).
17)	Zink	6,915 (Karsten).
	Zinkoxyd	5,734 (Derselbe).
18)	Zinn	7,291 (Karsten).
	"	7,294 bei 13° C. (Matthiessen).
	Zinnoxid	6,96 (Mohs).
	"	6,712 (Joule u. Playfair).
19)	Titan	?
	Rutil (Titanschörl)	4,249 (Mohs).
	Anatas	3,826 (Ders.).
	Brookit	4,167 bis 4,165 (L. Gmelin's Hdb.).
	Künstliche Titansäure	3,9311 (H. Rose)
	Künstlicher Brookit	4,1 (Hautefeuille, Jahrb. 1864, 214).
	Künstlicher Anatas	3,7 bis 3,9 (Ders. (a. a. O.).
20)	Niob. Metall, worin noch 0,9%	
	Wasserstoff	7,37 (Marignac).
	Niob	6,27 bis 6,67 (H. Rose, Jahrb. 1858, 152).
	KrySTALLISIRTE Niobsäure	5,254 bis 5,262 (L. Gmelin's Hdb.).
	Amorphe Niobsäure	4,664 bis 4,763 (L. Gmelin's Hdb.).
21)	Mangan	7,138 bis 7,206 (Brunner).
	Manganoxydoxydul	4,825 bei 30,9 (Joule u. Playfair).
	Manganhyperoxyd	4,94 (L. Gmelin's Handb.).
22)	Eisen	7,79 (Karsten).
	Eisenhammerschlag	5,48 (P. Boullay).
	Magneteisen	5,094 (L. Gmelin's Handb.).
	Eisenglanz	5,251 (Mohs).
23)	Kobalt	8,513 (Berselius).
	"	8,132 bis 9,495, im Mittel 8,957 (Rammelsberg).

	Kobaltoxydoxydul	5,833 bis 6,296, im Mittel 6,073 (Ders.).
24)	Nickel	8,637 (Brunner).
	"	8,82 (Tupputi).
	"	8,900 (H. Schröder, 1859), wenn Wasser bei 3° 9' = 1,000 und d. Metall auf d. Vacuum reducirt.
	Nickeloxydul, kryst.	6,605 (Genth, L., Gmelin's Handb. III., 339).
25)	Molybdän	8,62 (Buchholz).
	Molybdänoxyd	5,66 (Derselbe).
	Molybdänsäure	4,39 bei 22° C. (Schäfarik).
26)	Kadmium	8,54 bis 8,57 (geschmolzen).
	" gehämmertes	8,667 (H. Schröder, 1859).
	" "	8,633 (Karsten).
	" "	8,655 bei 11° C. (Matthiessen, 1860).
	Kadmiumoxyd	6,950 (Karsten).
27)	Kupfer	8,940 (Marchand u. Scheerer).
	" galvanisch reducirtes	8,952 (H. Schröder, 1859).
	" gehämmertes	8,958 (Derselbe).
	Kupferoxyd	6,4304 (Karsten).
	Kupferoxydul	5,749 bei 4° C. im Vacuum (Dumas u. Lecoyer).
28)	Wismuth	9,80 (Marchand u. Scheerer).
	"	9,759 (H. Schröder).
	"	9,833 bei 12° C. (Holzmann, Jahresb. 1860, 112).
	Wismuthoxyd	8,968 (P. Boullay).
29)	Silber	10,428 (Karsten).
	"	10,468 bei 13° C. (Holzmann).
	" geschmolzen gewesen	10,53
	" zusammengedrücktes	10,57
	" durch Eisenvitriol ge- fälltes	10,56 bis 10,62
	Silberoxyd	8,256 (Karsten).
30)	Blei	11,376 bei 14° C. (Holzmann).
	"	11,445 (Karsten).
	Gelbes Bleioxyd	9,50 (P. Boullay).*)
	" "	9,363 bei 3° 9' C. (Joule und Playfair).

*) Bleihyperoxyd, spec. Gew. 9,892 bis 9,448 (Breithaupt).

- 31) Thallium 11,86 (Crookes).
 „ 11,808 bis 11,853 (de la Rive).
 „ 11,78 bis 11,9 (Werther).
 Thalliumoxyd ?
 Thalliumtrioxyd ?
- 32) Palladium 11,4 bei 22°,5 C. (Deville und Debray).
 Palladiumoxyd ?
- 33) Ruthenium 11,4 (Deville u. Debray).
 Ruthenoxyd 7,2 (Dieselben; Jahresb. 1859, 236).
- 34) Rhodium 12,1 (Deville u. Debray).
 Rhodiumoxyd ?
- 35) Quecksilber, flüssiges . . 13,55 (Regnault)
 „ „ . . 13,573 bei 15° C. (Holzmann).
 Rothes Quecksilberoxyd 11,29 (Dumas u. Lecoyer).
 „ „ 11,136 bei 3°,9 (Joule u. Playfair).
- 36) Wolframium:
 das mit Kohle reducirte . . 17,1 bis 17,3 (F. A. Bernoulli,
 das mit Wasserstoffgas reducirte 17,9 bis 18,2 (Jahresb. 1860, 152).
 Wolframsäure 7,14 (Karsten).
 „ 6,302 bis 6,384 (Nordenskiöld, Jahresb. 1861, 214).*)
- 37) Uranium 18,33 (Menier).
 Uranoxydul 10,15 (Ebelmen).
 Grünes Uranoxydoxydul . 7,31 (Derselbe).
- 38) Gold 19,265 bei 13° C. (Matthiessen).
 „ unter dem Prägestock zusammengedrückt:
 19,31 bis 19,34 (G. Rose).
 Mit Eisenvitriol gefälltes fein zertheiltes Gold:
 19,55 bis 20,72 (G. Rose).
 Goldoxydul u. Goldoxyd ?
- 39) Osmium 21,3 bis 21,4 (Deville und Debray).
 Osmiumsäure ?
 Osmiumoxydul u. Osmiumoxyd ?
- 40) Iridium 21,15 (Deville u. Debray).
 Iridiumoxyde ?
- 41) Platin 21,15 (Deville).
 Fein zertheiltes Platin 14,89; 16,63; 21; 22; 22,89 bis 26,14
 (G. Rose, Jahresb. 1847/48, 38)
 Iridium-Platin, natürliche Körner 22,6 bis 22,8.
 Da wir beim Jod wissen, dass seine Dichtigkeit höher ist, als die

*) Wolframsuboxydul, spec. Gew. 12,1109 (Karsten).

der Jodsäure, so lässt sich aus Analogie vermuthen, dass für das feste Brom die Dichtigkeit ebenfalls grösser sein werde, als für die Bromsäuren, und ebenso für Chlor.

Fluor geht keine Verbindungen mit Sauerstoff ein und bleibt dessen Stellung unsicher. Für Stickstoff liesse sich die Analogie mit dem Phosphor und für Sauerstoff die mit dem Schwefel herbeiziehen.

Bis auf Weiteres würde man den Elementen Sauerstoff, Fluor und Stickstoff eine unentschiedene Stellung anweisen müssen, obgleich sie als Säurezeuger zu der zweiten Abtheilung gehören.

Eine Reihe der Schwermetalle hat grössere Neigung Basen zu bilden: sie gehören den Metallen von mittlerer Dichtigkeit an (Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Cu, Bi, Ag, Pb, Tl, Pd, Hg, deren spec. Gewichte von 6,915 bis 18,573 steigen). Die Schwermetalle von 5,5 bis 6,8 und diejenigen von 17 bis 21,4 sind wieder electronegativer. Doch fallen zwischen beide Abtheilungen die negativeren Metalle: Niobium (7,37), Molybdän (8,62), Ruthenium (11,4) und Rhodium (12,1).

Für die schwerelementare Natur des Sauerstoffs scheinen die verschiedenen Oxydationsstufen des Chlors, des Mangans, des Kupfers, des Eisens und des Bleies zu sprechen, deren spec. Gewichte mit dem zunehmenden Gehalte der Oxyde an Sauerstoff steigen, so Kupferoxydul = 5,749, Kupferoxyd = 6,4309; Magnet-eisen 5,094, Eisenglanz 5,251, gelbes Bleioxyd 9,363, Bleihyperoxyd 9,448; Manganoxydoxydul 4,325, Manganhyperoxyd 4,94. Auch für die Säuren des Stickstoffs und Schwefels ist dieser verdichtende Einfluss des zunehmenden Sauerstoffgehaltes ersichtlich.

Für die schwerelementare Natur des Stickstoffs könnte die Dichtigkeit des Chlorstickstoffs angeführt werden (1,653 nach H. Davy, während das tropfbarflüssige Chlor nur die Dichtigkeit 1,38 zeigt).

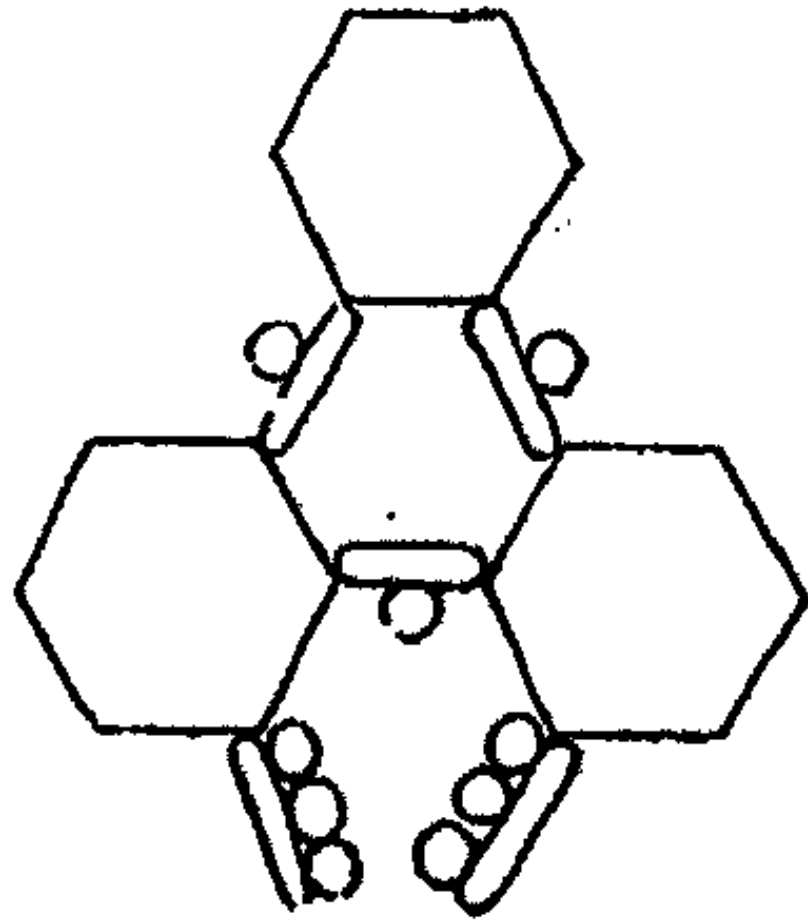
Der Gegensatz der Sauerstoffsäuren und der stärksten Sauerstoffbasen (der Alkalien und Erdalkalien) wird begrifflich durch das Zusammentreffen der in ihrer Verbindung mit Sauerstoff „aufgelockerten Säurezeuger“ mit den durch Vereinigung mit Sauerstoff „verdichteten Basenzeugern“, wobei unter Ausgleichung der verschiedenen Dichtigkeitszustände der stabile Zustand der neutralen Salze herbeigeführt wird.

Jena, den 30. Mai 1871.

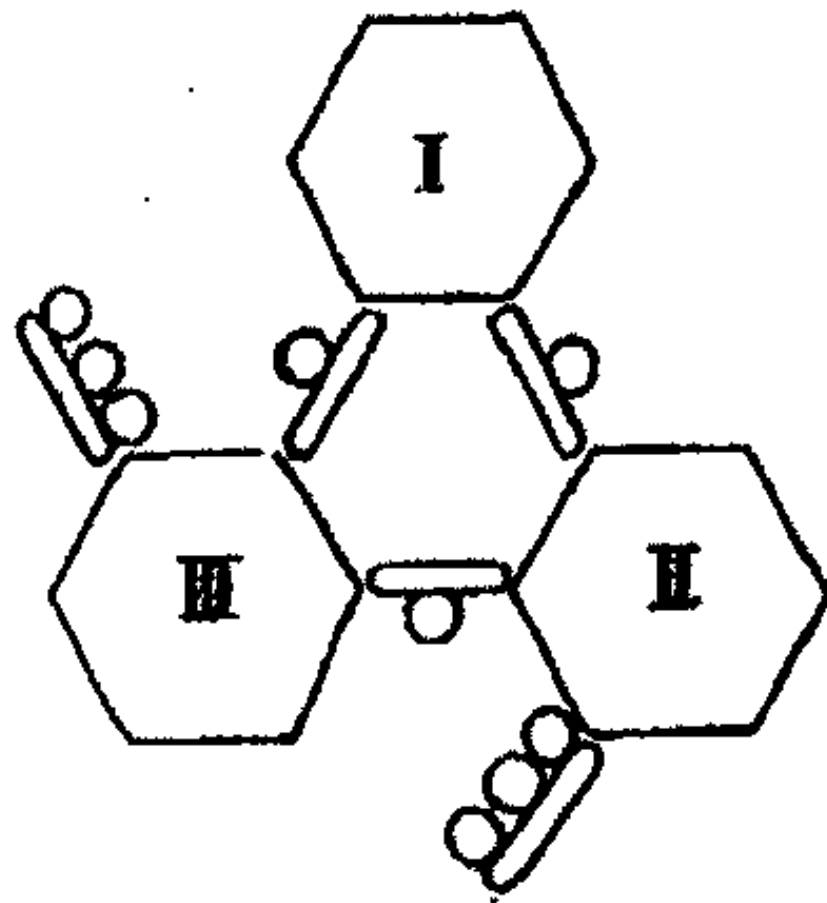
160. **Heinr. Baumhauer: Bemerkung über die Constitution des Rosanilins.**

(Eingegangen am 8. Juni, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Hr. Prof. Kekulé hat in seiner „Chemie der Benzolderivate“ (Bd. I. S. 180) folgende Constitutionsformel für das Rosanilin angegeben:



Er erläutert dieselbe mit den Worten: „Will man sich von der Constitution des Rosanilins . . . Rechenschaft geben, . . ., so kommt man zu folgender Vorstellung. Das Rosanilin enthält dreimal den allen aromatischen Verbindungen gemeinsamen Kern C_6H_6 . Diese drei Gruppen sind durch drei Stickstoffatome in der Weise vereinigt, dass jedes Stickstoffatom zwei Wasserstoffatome vertritt, die zwei verschiedenen Benzolresten angehören. Jedes Stickstoffatom bindet ausserdem noch ein Atom Wasserstoff. Zwei der drei vereinigten Kerne C_6H_6 enthalten noch, wie das Toluidin, von welchem sie herrühren, die Gruppe CH_3 als Seitenkette.“ Ich möchte nun statt der obigen Formel folgende vorschlagen, welche freilich scheinbar nur wenig von derselben verschieden ist, jedoch in Bezug auf ihre Herleitung ziemlich davon abweicht:



Bei der Ableitung dieser Formel gehe ich von der Annahme aus, dass die relative Stellung der Reste in den Toluidinmoleculen bei der Bildung des Rosanilins erhalten bleibt, und dass auch das Stickstoffatom des Anilins seinen Kern nicht verlässt. Die Stellung des Methyls

und des Ammoniakrestes im Toluidin sei 1,2. Das Anilinmolecül (in der Formel mit I bezeichnet) verbindet sich mit Hilfe seines Stickstoffatoms etwa zuerst mit dem rechtsstehenden Toluidinmolecül (II), dieses wieder mit Hilfe seines (dem Methylradical direct benachbarten) Stickstoffatoms mit dem zweiten Toluidinmolecül (III), und dieses endlich wieder durch sein Stickstoffatom mit dem Anilinmolecül. Dabei bleibt nach meiner Formel der Stickstoff des Anilins direct mit seinem Kerne verbunden und die relative Stellung des Methyls und des Ammoniakrestes im Toluidin ungeändert. Bei der Kekulé'schen Formel ist dies nicht der Fall. Entweder muss man hier annehmen, dass das Stickstoffatom des Anilins seinen Kern verlasse, um die beiden Toluidinmolecüle zu verbinden, und dann haben CH_3 und Ammoniakrest in den letzteren die Stellung 1,3 — oder man nimmt an, der Stickstoff des Anilins behalte seinen Platz, und dann ist man geñöhigt, in einem Toluidiummolecül die Stellung 1,2, in den anderen die Stellung 1,3 anzunehmen.

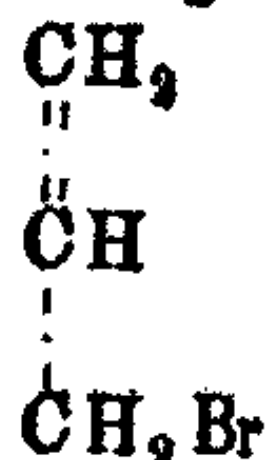
Deshalb scheint mir die von mir vorgeschlagene Formel, als die ungezwungener, den Vorzug zu verdienen.

161. Friedrich Geromont: Zur Constitution der Allylverbindungen.

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

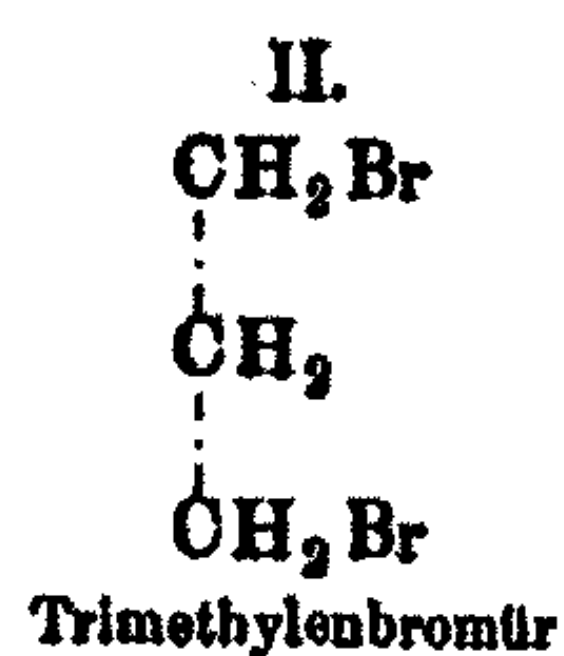
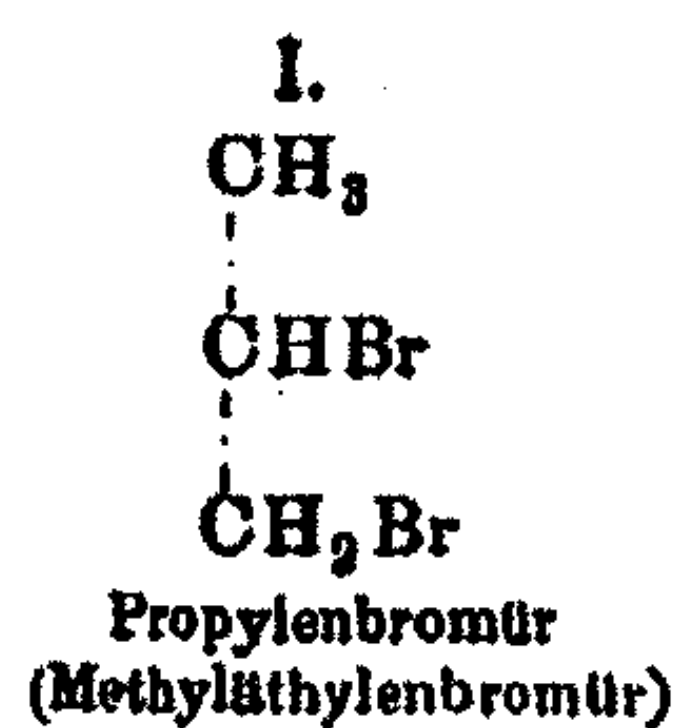
Die interessante Frage über die relative Constitution der Allylverbindungen, welche in letzterer Zeit zu lebhaften Discussionen führte, gab Veranlassung zur Anstellung von Versuchen, unter denen mich besonders zuletzt die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das Allylbromür beschäftigte.

Von der Ansicht ausgehend, dass das Radical Allyl nicht, wie von verschiedenen Seiten angenommen wird, Methyl enthält, sondern dass dem Allylbromür die durch folgende Formel:



ausgedrückte Constitution zukomme, liefs sich nach dem Vorgang von Reboul*) erwarten, dass durch Addition von Bromwasserstoff zu Allylbromür zwei Verbindungen von folgender Constitution:

*) Ann. Ch. u. Pl. CLV, 29.



und zwar je nach den Bedingungen die eine oder die andere, oder beide gleichzeitig, entstehen können. — Diese letztere Annahme habe ich in der That durch das Experiment bestätigt gefunden. — Von dem Allylbromür ausgehend, ist es mir gelungen, beide Bromüre darzustellen. —

Mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt, erschien eine Abhandlung von Kolbe^{*)}: „Ueber die Structurformeln und die Lehre von der Bindung der Atome“, in welcher derselbe unter Anderem zur Erörterung seiner betreffenden Ansichten das Beispiel eines gechlorten Propylchlorids wählt und da Claus^{**)} in einer mir dieser Tage zu Gesicht gekommenen Abhandlung die Absicht ausspricht, Versuche zur Erlangung dieses Chlorids anzustellen, so sehe ich mich veranlasst, die Resultate meiner Versuche, so unvollständig diese auch im Augenblicke noch sind, zu veröffentlichen.

Das Allylbromür verbindet sich ausserordentlich leicht mit Bromwasserstoff. Die Reaction ist, bei Anwendung einer sehr concentrirten Bromwasserstoffsäure, in zugeschmolzenen Röhren bei 100° in wenigen Minuten der Hauptsache nach vollendet. Aus dem, auf bekannte Weise behandelten, Produkt erhält man durch Destillation eine bei 140 bis 164° siedende Flüssigkeit, welche zwei Bromüre von gleicher procentiger Zusammensetzung enthält. Durch sehr häufiges Fractioniren lässt sich diese Flüssigkeit in einen niedriger siedenden Antheil, welcher das bekannte Propylenbromür enthält, und einen höher siedenden zerlegen. — Dieser letztere, ungefähr $\frac{1}{3}$ der ganzen Menge betragende Theil enthält das Trimethylenbromür.

Das reine Trimethylenbromür siedet constant bei 160—163° (719^{mm} Druck, n. corrig.); das spec. Gewicht dieses Bromürs wurde bei 0° = 2,0177 gefunden.

Die beiden gleichzeitig entstehenden Bromüre lassen sich durch ihr Verhalten gegen alkoholisches Kali sehr leicht nebeneinander erkennen. Das Propylenbromür giebt mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali Allylen, das Trimethylenbromür dagegen nur Allyläthyläther.

Durch essigsaures Silber bei Gegenwart von Eisessig wird das

^{*)} Journ. f. prakt. Ch. N. F. Bd. 8. 180.

^{**)} Ebendas. 271.

Trimethylenbromür leicht unter Bildung eines Essigsäureesters zersetzt.

Der reine Essigsäure-Trimethylenester ist eine farblose, äusserst schwach, aber angenehm riechende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit, welche constant bei 203—205° (717^{mm} Druck n. corrig.) siedet. — Durch Verseifen dieses Esters mit Baryhydrat erhält man den Trimethylenglycol, als eine dicke, süss schmeckende, nach vorläufiger Beobachtung zwischen 208 und 218° destillirende Flüssigkeit. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen wurde durch Analysen bestätigt gefunden.

Die Versuche, welche bis jetzt mit dem Trimethylenbromür gemacht wurden, lassen wohl kaum bezweifeln, dass demselben die durch Formel II. ausgedrückte Constitution zukommt. Der aus diesem Bromür erhaltene Glycol ist demnach der Alkohol der Aethylenmilchsäure resp. Malonsäure.

Durch ein eingehenderes Studium der Derivate und Oxydationsproducte dieses Glycols hoffe ich in kürzester Zeit diese Ansichten durch weitere Thatsachen zu stützen und behalte mir daher die Fortsetzung dieser Untersuchungen vor. Auch werde ich versuchen Natrium auf eine ätherische Lösung des Trimethylenbromür einwirken zu lassen und glaube an die Möglichkeit, bei dieser Reaction einen Kohlenwasserstoff von folgender Constitution:



das Trimethylen zu erhalten.

Erlenmeyer's Laboratorium in München, Ende Mai 1871.

162. H. Hlasiwetz: Ueber das Umbelliferon.

(Eingegangen am 12. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die interessanten Aufklärungen, welche kürzlich H. Schiff über die Constitution des Aesculetins gegeben hat (Diese Berichte IV. 472), ermöglichen es, sich nunmehr auch über die Constitution des Umbelliferon's und der Umbellsäure, zweier Verbindungen, welche vor längerer Zeit Grabowski und ich zum Gegenstand einiger Versuche gemacht haben,*) ein Urtheil zu bilden.

Zwenger und Sommer entdeckten zuerst das Umbelliferon als Naturprodukt in der Rinde des Seidelbast's**) und fanden es später unter den Produkten der trockenen Destillation vieler Umbelliferonharze.

*) Ann. Chem. Pharm. CXXXIX. 99

**) Ibid. CXV. 15.

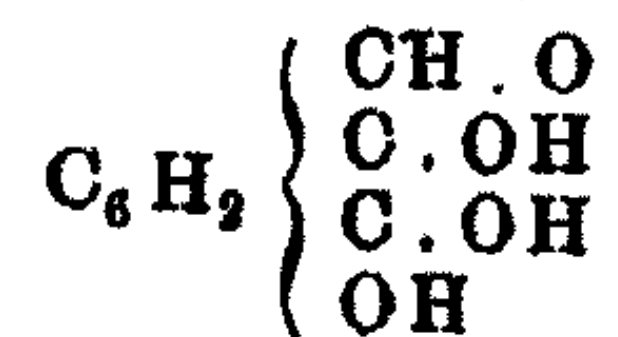
Am besten verwendet man zu seiner Gewinnung das Galbanumharz. Es entsteht neben dem blauen Oel, welches zuletzt Kachler näher untersucht hat,^{*)} besonders reichlich, wenn es bei raschem Feuer destillirt wird.

Die Gründe, welche zu einer Aenderung der Formel von Zwenger und Sommer ($C_6H_4O_2$ in $C_9H_6O_3$) führten, sind in der citirten Abhandlung erörtert.

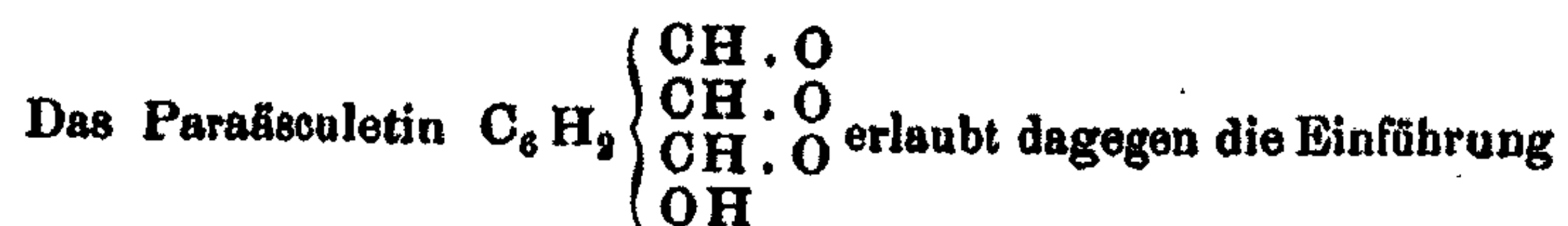
Das Umbelliferon unterscheidet sich dann von dem Aesculetin $C_9H_6O_4$ nur durch ein Minus von einem Atom Sauerstoff.

Es theilt mit dem Aesculetin die Eigenschaft einer chininartig blauen Fluorescenz in seiner verdünnten alkalischen Lösung, giebt ein krystallisirtes Substitutionsprodukt mit Brom $C_9H_3Br_3O_3^{**})$, und während das Aesculetin nach Rochleder mit Kalhydrat erhitzt in Protocatechusäure und Ameisensäure zerfällt, liefert bei der gleichen Behandlung das Umbelliferon Resorcin.

Schiff entwickelt nun für das Aesculetin die Formel:



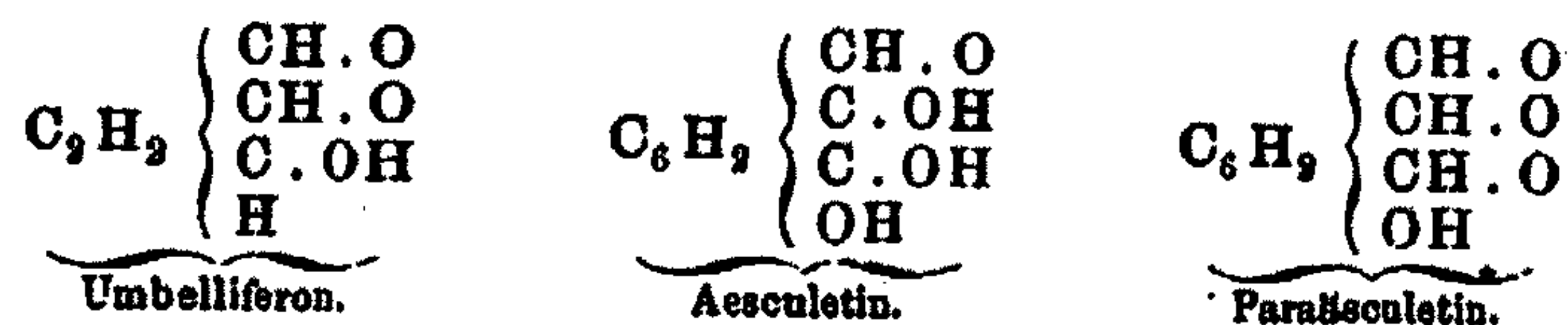
und beweist die Präexistenz der alkoholischen Gruppe C.OH und der Aldehydgruppe CH.O durch die Bildung des Triacetyläsculetin's, welches von Nachbaur in meinem früheren Laboratorium dargestellt worden war.



von Acetyl nicht mehr.

Das Aesculetin giebt auch leicht ein Trianiläsculetin; das Paraäsculetin ein solches nur bei höherer Temperatur, wobei angenommen werden kann, dass die alkoholischen Gruppen sich in Aldehydgruppen verwandeln.

Nach seinem Verhalten gegen Acetylchlorid, welches auf meinen Wunsch Hr. Kachler untersucht hat, lässt sich nun das Umbelliferon den beiden Verbindungen in folgender Weise an die Seite setzen:



Umbelliferon wird von Acetylchlorid bei 100° in einer verschlosse-

^{*)} Diese Berichte IV. 86.

^{**)} Mösmer, Ann. Chem. Pharm. CXIX. 260.

nen Röhre unter Bildung aus Salzsäure zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, die nach dem Verjagen des überschüssigen Chlorids einen krystallinen Rückstand giebt, welcher sich aus verdünntem Weingeist leicht umkrystallisiren lässt.

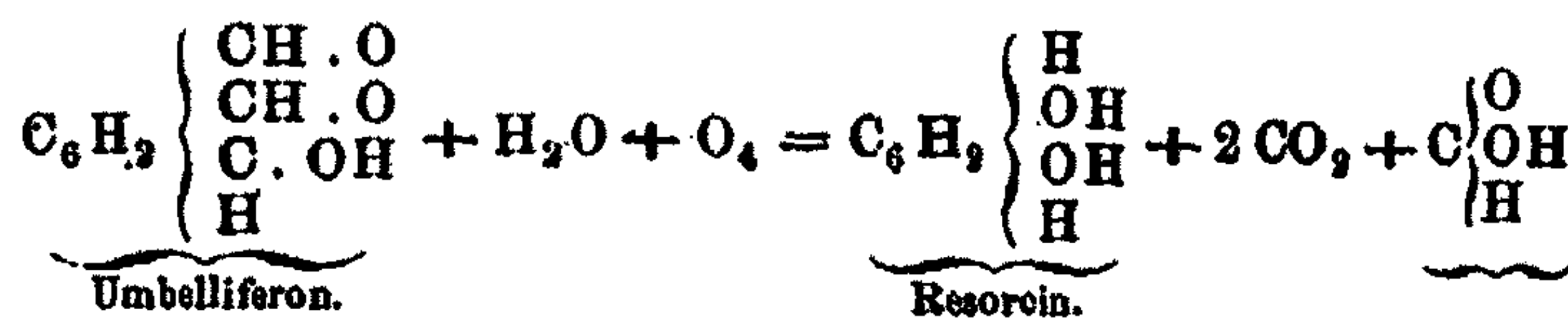
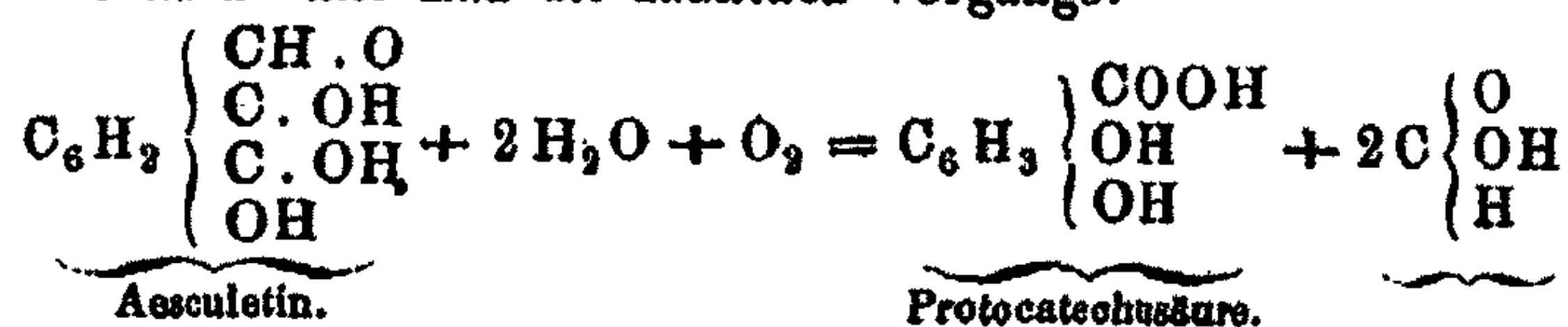
Nach zweimaliger Krystallisation ist das Acetylbulliferon völlig rein und bildet hübsche kleine farblose Nadeln, die in Wasser kaum, in warmem Weingeist leicht löslich sind, und die die Fluorescenzerscheinung, wenn auch etwas schwächer als reines Umbelliferon, immer noch zeigen.

Die Procentgehalte der Acetyl-derivate des Umbelliferon's mit 1, 2 und 3 Mol. C_2H_3O sind different genug, so dass die Analyse schon über die Formel entscheiden kann. Ihr zufolge ist Monoacetylumbelliferon gebildet worden, und demnach im Umbelliferon nur einmal die Gruppe $C.OH$ vorhanden.

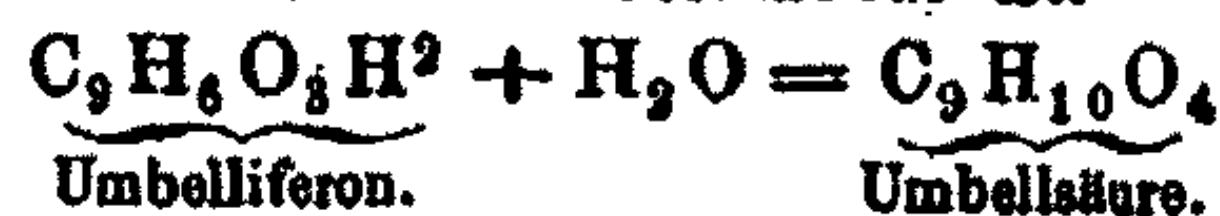
$(C_2H_3O)_1$	$(C_2H_3O)_2$	$(C_2H_3O)_3$	Gefunden:
C_9 H_3 O ₃	C_9 H_4 O ₃	C_9 H_5 O ₃	
C 62,5 H 4,1	63,4 4,0	64,7 3,9	64,4 4,1

Die Bildung des Resorcin's aus dem Umbelliferon erfolgt, wie nachträglich gefunden wurde, schon beim Kochen mit starker Kalilauge. Daneben entsteht Kohlensäure und Ameisensäure, welche letztere in dem Destillat der mit Schwefelsäure angesäuerten Lauge leicht nachgewiesen werden kann.

Sonach hätte man die ähnlichen Vorgänge:

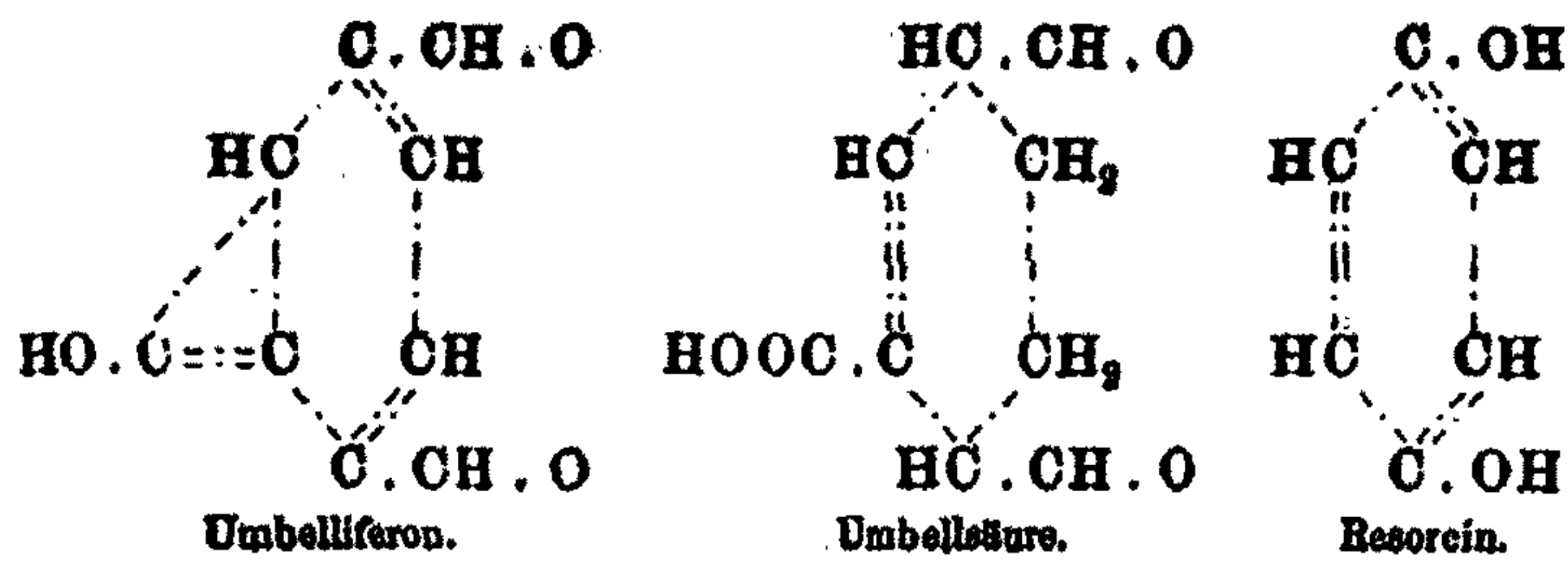


Behandelt man eine alkalische Umbelliferonlösung mit Natriumamalgam, so erhält man die krystallisirte einbasische Umbellsäure,^{*)} die gleichfalls leicht in Resorcin überführbar ist.



Die Beziehung dieser Verbindungen liesse sich durch die nachstehenden Formeln ausdrücken:

^{*)} Ann. Chem. Pharm. CXXXIX. 102:



163. V. v. Richter: Untersuchungen über die Constitution der Benzolderivate.

II.

(Eingegangen am 16. Juni.)

In meiner ersten Mittheilung habe ich gezeigt, dass das Chlor- nitro- und Bromnitrobenzol aus Dinitrobenzol vermittelt Cyankalium's Metachlor- resp. Metabrombenzoesäure geben. Ich habe jetzt denselben Uebergang für das Jodnitrobenzol festgestellt.

Jodnitrobenzol. Salpetersaures Paranitroanilin wurde mit salpetriger Säure behandelt und die Lösung der Diazoverbindung mit HJ-Säure zersetzt. Das ausgeschiedene dunkle Oel wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Alle getrennt aufgefangenen Portionen, mit Ausnahme der ersten, erstarrten leicht und schmolzen bei 35—36°. Da das entsprechende Chlornitrobenzol bei 46°, das Bromnitrobenzol bei 56° schmilzt, so erscheint dieser Schmelzpunkt des Jodnitrobenzols auffallend niedrig; Griess hat aber ebenfalls (Jahresber. 1866, 458) den Schmelzpunkt zu 34° gefunden.

Uebergang von Jodnitrobenzol zur Jodbenzoesäure. Jodnitrobenzol wurde mit Cyankalium und Alkohol in zugeschmolzener Röhre auf 200° während drei Stunden erhitzt. In der Lösung war deutlich salpetrige Säure nachzuweisen. Beim Kochen mit Kali entwich viel Ammoniak. Die Säure wurde mit Salzsäure gefällt, in kohlensaurem Ammoniak gelöst und mit Thierkohle gekocht. Das Ammoniaksalz der Säure gab, mit Chlorbarium versetzt, eine ganz geringe Fällung; die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure sublimirte in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 267° schmolzen; es war also Parajodbenzoesäure. Körner giebt an,^{*)} dass die Parajodbenzoesäure aus Parajodtoluol bei 250° noch nicht schmilzt. Aus der vom Barytsalz abfiltrirten Lösung fällte Salmiak in reichlicher Menge eine Jodbenzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{J. CO}_2\text{H}$, die bei 155° schmolz. Sie sublimirte in feinen Nadeln, die bei 156° schmolzen. Beim Schmelzen

^{*)} Jahresber. 1869, 665.

der Säure mit KHO wurde eine Säure erhalten, die mit Eisenchlorid stark violett färbte; die Salicylsäure wurde aber nicht in Krystallen erhalten, da ihre Menge zu gering war. Dieselbe Jodbenzoëssäure wurde ebenfalls aus der Anthranilsäure erhalten.

Metajodbenzoëssäure aus Anthranilsäure. Salpetersaure Anthranilsäure wurde mit wenig Wasser übergossen, salpetrige Säure bis zur Lösung eingeleitet und die Lösung mit HJ Säure zersetzt, die ausgeschiedene Masse in kohlensaurem Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht und mit Salzsäure gefällt. Das Ammoniaksalz der erhaltenen Jodbenzoëssäure wurde durch Chlorbaryum nicht gefällt. Die daraus abgeschiedene Säure schmolz bei 155°, sublimirte in feinen Nadeln, die bei 157° schmolzen. Aus Wasser krystallisirte die Säure in feinen, federartig gruppirten Nadeln, die bei 157° schmolzen. Aus der, von der Jodbenzoëssäure abfiltrirten Lösung wurde eine Säure erhalten, die bei 100° schmolz; sie enthielt Benzoëssäure, wahrscheinlich entstanden durch Einwirkung überschüssiger HJ-Säure auf die Jodbenzoëssäure. Beim Schmelzen der Jodbenzoëssäure mit KHO wurde viel Salicylsäure erhalten, die aus Wasser in langen Nadeln krystallisirte, bei 154° schmolz und mit Eisenchlorid die violette Färbung gab. Das Baryumsalz der Metajodbenzoëssäure ist sehr leicht löslich, krystallisirte aus Wasser in grossen Nadeln oder Prismen, $(C_7H_4JO^2)^2Ba + 6H^2O$, die über Schwefelsäure verwitterten und alles Wasser abgaben. Das Calciumsalz, schwer löslich, hat an der Luft und über Schwefelsäure die Formel $(C_7H_4JO^2)^2Ca + 2H^2O$. Die aus diesen Salzen abgeschiedene Metajodbenzoëssäure schmolz bei 157°.

Die Schmelzpunkte der isomeren Jodbenzoëssäuren sind:

Ortho (nach Körner)	Meta	Para
172°	157°	267°.

Ich habe somit von dem Dinitrobenzol ausgehend die Meta-Chlor-, Brom- und Jodbenzoëssäure erhalten; es gehört demnach die sogenannte Parareihe des Benzols oder Phenols (das Resorcin) zur Reihe der Salicylsäure. Dieser Zusammenhang wird durch die entsprechenden zwei Uebergänge von Orthochlor- und Orthobrom-Nitrobenzol (Chinonreihe) zur Orthoxybenzoëssäure bestätigt. Angenommen, dass bei den drei ersten Uebergängen eine Umlagerung stattfindet, dass sich hierbei zuerst Para-Chlor-, Brom- und Jodbenzoëssäure bilden, die sich in die Säuren der Metareihe umlagern, — so müssten dann jedenfalls aus der dritten isomeren Reihe (Reihe des flüchtigen Nitrophenols), bis jetzt für die Metareihe gehalten, ebenfalls Säuren der Metabenzoëssäurereihe entstehen; ich habe aber gefunden, dass das dritte Bromnitrobenzol (dem flüchtigen Nitrophenol entsprechend) keine Säure liefert.

Die drei isomeren Reihen wären demnach nach meinen Ueber-
gängen:

$C_6H_4 \begin{Bmatrix} Br \\ NO_2 \end{Bmatrix}$ bei 125°	$C_6H_4 \begin{Bmatrix} Br \\ NO_2 \end{Bmatrix}$ bei 56°	$C_6H_4 \begin{Bmatrix} Br \\ NO_2 \end{Bmatrix}$ bei 37°
Orthonitrophenol	Dinitrobenzol	flücht. Nitrophenol
Chinon	Resorcin	Pyrocatechin
Orthooxybenzoesäure	Salicylsäure	Paraoxybenzoesäure.

Ich habe versucht, den Zusammenhang der dritten Reihe auch direct nachzuweisen. Flüchtigtes Nitrophenol wurde in Amidophenol verwandelt und dessen Diazoverbindung mit HJ-Säure zerlegt. Das ausgeschiedene Jodphenol, ein dickes Oel, wurde mit Jodmethyl und Natron erhitzt und das erhaltene Jodanisol mit Natrium und Kohlensäure behandelt; es gelang aber hierbei nicht, eine Säure zu erhalten.

Um weiter den Zusammenhang zwischen den substituirten Benzoesäuren und den Phtalsäuren definitiv festzustellen, habe ich begonnen die isomeren Bromnitrotoluole mit CNK zu behandeln, um die entsprechenden Toluylsäuren zu erhalten; ich erwähne hier nur, dass die Reaction ebenso wie mit den Bromnitrobenzolen stattfindet.

Die Metabrombenzoesäure betreffend, finde ich Ann. Chem. Pharm. Aprilheft, dass es H. Hübner nicht gelungen, dieselbe aus der Anthraniläure darzustellen. Derselbe hat aber auch nicht die Diazosalicylsäure erhalten können, von welcher er meint, „dass sie sich selbst bei niedrigen Temperaturen augenblicklich zu zersetzen scheint“. Ich bemerke hierzu nur, dass die Diazosalicylsäure schon vor 10 Jahren von Griess (Jahresber. 1861) analysirt worden und auch im Lehrbuch von Limpricht ausführlich besprochen ist.

164. Adolf Baeyer: Ueber eine neue Klasse von Farbstoffen.

(Vorgetr. vom Verf.)

Gallein und Gallin.

Das Gallin, dessen Bildung beim Schmelzen von Pyrogallussäure mit Phtalsäure und anderen Substanzen ich kürzlich *) beschrieben habe, wird beim Umkrystallisiren entweder als braunrothes Pulver, oder in kleinen metallisch grünen Krystallen erhalten. Bei der Analyse ergab es Zahlen, die genau mit der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_7$ übereinstimmen und die also die Entstehung der Substanz nach folgender Gleichung wahrscheinlich machen:



Bei der Schwierigkeit auf directem Wege die Moleculargröße zu

*) Diese Berichte IV. S. 457.

bestimmen, will ich übrigens vorläufig keinen besonderen Werth auf die Formel des Galleins und seiner Derivate legen, hoffe indessen binnen Kurzem mich darüber mit Bestimmtheit aussprechen zu können.

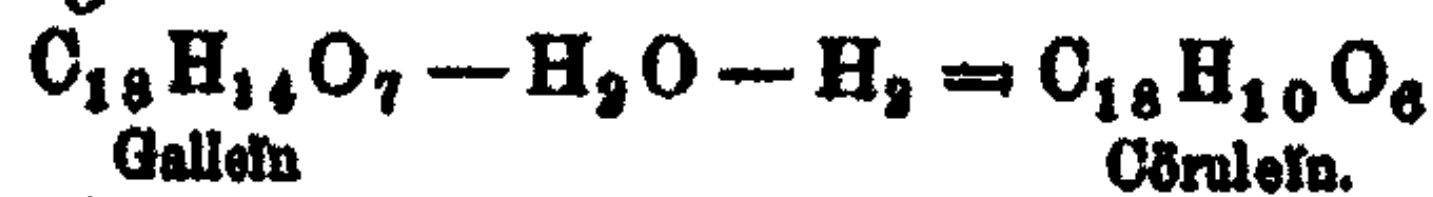
Die Gallerythrossäure von Wackenroder oder Blaugallussäure von Berzelius ist nicht, wie ich l. c. vermuthet habe, mit dem Gallein identisch, das letztere ist eine viel beständigere und schönere Substanz.

Kocht man Gallein mit viel Wasser unter Zusatz von Zink und verdünnter Schwefelsäure, so verwandelt sich nach einiger Zeit die dunkle Farbe der Flüssigkeit in eine hellrothgelbe. Nach dem Abfiltriren von etwas gebildetem Harz ist die Flüssigkeit ganz klar, trübt sich aber beim Erkalten durch Abscheidung von Oeltropfen, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren. Nach mehreren Tagen ist eine beträchtliche Menge von grossen braunrothen Krystallen entstanden, die aus mit Gallein verunreinigtem Gallin bestehen. Uebergiesst man diese Krystalle mit trockenem Aether, so lösen sie sich mit grosser Leichtigkeit, nach wenigen Minuten scheiden sich indessen aus der dunklen Flüssigkeit grosse, glänzende, farblose Krystalle ab, die nur noch schwierig in Aether löslich sind, leider aber an der Luft sofort porzellanartig werden und zu einem röthlichen Pulver zerfallen. Noch besser als Aether eignet sich eine wässrige Lösung von Pyrogallussäure zum Umkrystallisiren des Gallina. Es löst sich nämlich darin in der Wärme mit grosser Leichtigkeit und krystallisirt beim Erkalten sofort in schönen glänzenden Rhomboedern und Prismen, die beinahe ganz farblos sind, weil das Gallein durch die Pyrogallussäure in Lösung erhalten wird. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz stimmt ungefähr mit der Formel $C_{18}H_{16}O_6$ überein. Das Gallin färbt sich sowohl in wässriger Lösung als in fester Form sehr leicht roth und ist unbeständiger als das Hämatoxylin, mit dem es sonst die grösste Aehnlichkeit besitzt. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und scheidet sich daraus beim schnellen Abkühlen in Oeltropfen, die krystallinisch erstarren, beim langsamen in grossen Krystallen ab; in Alkohol ist es sehr leicht löslich. Das Zerfallen und Trübwerden der Krystalle erinnert an das Verhalten des Hämatoxylins, ebenso der Geschmack der zuerst angenehm, hinterher adstringirend ist. Gebeiztes Zeug färbt es wie Gallein.

Cörulein und Cörolin.

Erhitzt man Gallein mit 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 200° , so verwandelt sich die rothbraune Farbe der Lösung nach einiger Zeit in eine grünlichbraune. Nach Beendigung der Reaction, die daran erkannt wird, dass eine Probe mit Wasser erwärmt dunkle Flocken bildet ohne die Flüssigkeit zu färben, giesst man die Masse in viel Wasser und wäscht den sehr voluminösen, beinahe schwarzen

Niederschlag mit heissem Wasser aus. Dieser besteht aus reinem Cörulein und trocknet beim Erwärmen im Wasserbade zu einer spröden, bläulich schwarzen Masse ein, die beim Drücken etwas Metallglanz annimmt. Bei 180° getrocknet gab das Cörulein Zahlen, die sich mit der Formel $C_{18}H_{10}O_6$ vereinigen lassen und auf folgende Gleichung führen:



Das Cörulein verkohlt beim Erhitzen unter Bildung eines äusserst geringen farblosen Sublimats, beim Erhitzen mit Zinkstaub giebt es eine kleine Menge eines festen, gelben, dem Chrysen ähnlichen Kohlenwasserstoffs. Es löst sich in heisser concentrirter Schwefelsäure mit olivenbrauner Farbe und krystallisirt beim Erkalten daraus in harten Warzen. In Wasser, Alkohol und Aether löst es sich äusserst wenig, in Essigsäure leichter mit schmutzig grüner Farbe. In heissem Anilin ist es dagegen leicht und mit prachtvoll indigblauer Farbe löslich, die bei Zusatz von etwas Alkohol oder Essigsäure bestehen bleibt. Bei grösserer Verdünnung scheiden sich blaue Flocken ab. Eine solche mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung färbt Wolle indigblau. Das Cörulein löst sich in Alkalien mit schön grüner Farbe, die sich an der Luft nicht verändert, mit den Erden giebt es grüne Lacke. Mit Thonerde gebeiztes Zeug kann damit grün, mit Eisenoxyd gebeiztes braun gefärbt werden, die Farben vertragen das Seifen sehr gut und scheinen an Beständigkeit mit den Krappfarben zu wetteifern.

Durch Reductionsmittel wird das Cörulein in Cörolin übergeführt, das sich mit gelber Farbe in Aether löst und in dieser Lösung eine schön grüne Fluorescenz zeigt. Das Cörolin scheint übrigens auch direct aus dem Reductionsprodukt des Galleins, aus dem Gallin, erhalten zu werden, da dieses beim ganz gelinden Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Masse giebt, die nach dem Auflösen in Wasser und Schütteln mit Aether dieselbe Fluorescenz zeigt. Hiernach ist es wahrscheinlich, dass auch bei der Bildung des Cöruleins aus dem Gallein eine ganz einfache, nicht tiefgreifende Reaction stattfindet. Am leichtesten wird das Cörulein durch Ammoniak und Zinkstaub reducirt; die grüne Flüssigkeit färbt sich beim Erwärmen gelbroth, oxydirt sich aber an der Oberfläche sofort wieder, so dass die rothe Flüssigkeit mit grünen Blasen bedeckt wird.

Die Chinesen besitzen einen grünen Pflanzenfarbstoff, das Lo-Kao, der in vielen Beziehungen dem Cörulein ähnlich sieht. Er ist auch blau, giebt einen grünen Thonerdelack und reducirt sich mit Ammoniak und Zinkstaub leicht zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die an der Luft wieder grün wird.

Wenn der Unterschied in der Färbung der reducirten Substanz

es auch wahrscheinlich macht, dass das Lo-Kao nicht mit dem Cörolein identisch ist, so ist es diesem doch so ähnlich, dass man hier eine Verwandtschaft vermuthen kann, wie die des Galleins mit dem Farbstoffe des Blaubolzes.

Ob auch derartige Beziehungen zu den andern grünen Pflanzenfarbstoffen und besonders zu dem Chlorophyll existiren, kann erst durch weitere Untersuchungen festgestellt werden.

Fluoresceïn und Fluorescin.

Aehnlich wie auf Pyrogallussäure wirkt Phtalsäureanhydrid auch auf Resorcin. Die beim Erhitzen der beiden Substanzen gewonnene gelbrothe Masse löst sich in Alkohol, Wasser scheidet daraus das Fluoresceïn in gelben Flocken ab.

Bringt man diese Substanz mit Ammoniak zusammen, so bildet sich eine rothe Lösung, welche die prachtvollste grüne Fluorescenz zeigt, die auch bei sehr starker Verdünnung noch sichtbar bleibt. Das Fluoresceïn färbt Seide und Wolle ohne Mordant schön gelb. Ammoniak und Zinkstaub führen es in das Fluorescin über, welches durch Chromsäure wieder in Fluoresceïn verwandelt werden kann.

Aus der Bildung des Fluoresceïns ergibt sich, dass das Phtalsäureanhydrid nicht bloß mit Pyrogallussäure, sondern auch mit andern Hydroxyderivaten der aromatischen Gruppe Farbstoffe erzeugen kann. Ich bin mit der Fortsetzung der Untersuchung in dieser Richtung beschäftigt

165. K. Mizerski: Ueber die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Hydrophthalsäure.

(Mitgetheilt von Hrn. A. Baeyer.)

Graebe und Born haben die Beobachtung gemacht, dass die Phtalsäure bei Behandlung mit Natriumamalgam sich mit 2 Atomen Wasserstoff vereinigt, und in die Hydrophthalsäure übergeht. Es hatte nun einige Wahrscheinlichkeit für sich, dass durch Anwendung stärker wirkender Agentien die Reduction noch weiter gehen würde. In dieser Absicht habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. Baeyer die Hydrophthalsäure der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure unterworfen. Es stellte sich dabei heraus, dass erst bei der Temperatur zwischen 240—250°C. eine Reaction stattfindet, die sich nach sechsständigem Erhitzen vollendet. Beim Oeffnen der Röhren entwich ziemlich viel Gas. Als Hauptproduct der Reaction wurde ein Körper erhalten, der, durch Auspressen zwischen Fliespapier und durch Auskochen mit Wasser von Jod befreit, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde. Bei 105°C. getrocknet gab diese Substanz

dieselben Zahlen wie die vor Kurzem von Prof. A. Baeyer aus Tetrahydrophthalsäure dargestellte Hexahydrophthalsäure $C_8H_{12}O_4$ (die Analyse ergab: 55,77 C, 6,81 H $\frac{1}{2}$ [berechnet: 55,81 C, 6,97 H $\frac{1}{2}$]). Da der Schmelzpunkt 207° ebenfalls übereinstimmt, so ist nicht daran zu zweifeln, dass beide Körper identisch sind. Die Ausbeute ist eine ziemlich ergiebige, 60–65 $\frac{1}{2}$. Es ist dies eine erfreuliche Thatsache, indem die Darstellung der Hexahydrophthalsäure auf dem von Prof. A. Baeyer eingeschlagenem Wege eine sehr umständliche und zeitraubende ist.

Als Nebenproduct wurde noch eine Säure erhalten, die sich durch ihre viel grössere Löslichkeit in kaltem Wasser, durch einen niedrigeren Schmelzpunkt $165^\circ C$ — $167^\circ C$ und durch ihr anderes Aussehen unter dem Mikroskope deutlich von der Hexahydrophthalsäure unterscheidet. Die geringe Menge der erhaltenen Substanz verhinderte mich bis jetzt, die Zusammensetzung derselben festzustellen. Es ist dies vielleicht eine Tetrahydrophthalsäure $C_8H_{10}O_4$, die jedoch mit der von Prof. Baeyer aus Hydroxymellithsäure $C_8H_6(CO_2H)_4$ dargestellten nur isomer sein könnte.

Als drittes Product der Reaction, jedoch in sehr minimalen Mengen, bildete sich ein Kohlenwasserstoff.

Die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes behalte ich mir vor. Laboratorium der Gewerbeakademie zu Berlin.

Correspondenzen.

166. V. v. Richter aus St. Petersburg, 1./13. Juni.

In der Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 13./25. Mai, der letzten vor den Sommerferien, kamen folgende Untersuchungen zum Vortrag.

Hr. Menschutkin machte einige vorläufige Mittheilungen aus einer grössern Untersuchung über die Succinamide, welche in Kurzem publicirt werden soll. Das Succinanilid $C^4H^4O^2 \cdot (C^6H^5)^2N^2H^2$, nach Gerhardt und Laurent erhalten, schmilzt bei 228° . Das Succinanil $C^4H^4O^2 \cdot (C^6N^5)N$ wurde gewonnen durch Destillation eines Gemenges von Bernsteinsäure und Anilin; es schmilzt bei 157° . Bei der Einwirkung von Kali, Baryt, Bleioxyd, sowie theilweise auch von Silberoxyd, geht das Succinanil in die entsprechenden Salze der Phenylsuccinaminsäure (Succinanilsäure) $C^6H^5 \cdot NH \cdot C^4H^4O^2 \cdot OH$ über, welche aus ihren Salzen abgeschieden bei $140^\circ,5$ schmilzt. Das Bariumsalz $(C^{10}H^{10}NO^3)^2Ba + 3H^2O$ und Calciumsalz $(C^{10}H^{10}NO^3)^2Ca + 4H^2O$ krystallisiren in glänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln.

Zur Vervollständigung der, in meiner letzten Correspondenz erwähnten Untersuchungen der HH. Prjanitschnikow und HH. Nachapetian wurde mitgetheilt, dass das Isopropyldimethylcarbinol bei der Oxydation mit Chromsäuremischung in Aceton und Wasser zerfällt: $C^3H^{14}O + O^2 = 2C^2H^6O + H^2O$. Das Triäthylcarbinol dagegen giebt bei derselben Behandlung kein Keton, sondern einen Kohlenwasserstoff C^7H^{14} (Heptylen), welcher sich mit Brom verbindet; nebenbei entsteht Essigsäure und wahrscheinlich auch Propionsäure.

Hr. Jermolajeff berichtete über ein neues Amylen aus dem Aethylmethylcarbinol. Letzteres durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Chlorpropionyl gewonnen, siedete bei $99-101^\circ$ und krystallisirte bei 80° in kleinen Nadeln; sein spec. Gewicht bei 0° wurde $= 0,828$ gefunden. Das Jodür dieses Alkohols, mit alkoholischem Kali behandelt, gab ein Amylen, welches bei 35° siedete und einen vom gewöhnlichen Amylen verschiedenen Geruch besass; spec. Gewicht bei $0^\circ = 0,6807$. Mit HJ-Säure regenerirt dieses Amylen das ursprüngliche Jodür und dasselbe Dimethyläthylcarbinol. Die Structur dieses Amylens wird wahrscheinlich durch die Formel $CH^3 \dots CH::C(CH^3)^2$ ausgedrückt.

Hr. Flawitzky entwickelte Combinationsformeln zur Berechnung der nach der Constitutionstheorie möglichen Anzahl Alkohole der Grenzreihe. Für 6 Atome Kohlenstoff beträgt die Anzahl der Alkohole 17, für 7 C. 39, für 8 C. 89, für 9 C. 211, für 10 C. 507 etc. Die Anzahl der primären Alkohole mit n-Kohlenstoffatomen ist gleich der Anzahl aller Alkohole mit n-1 C-Atomen. Da nur die primären Alkohole Säuren und Aldehyde mit derselben Anzahl C-Atomen liefern, so ist die Zahl der Säuren und Aldehyde mit n-Kohlenstoffatomen gleich der Anzahl der Alkohole mit n-1 Atomen. Die Zahl der Ketone mit nC ist gleich der Anzahl der secundären Alkohole mit n-Kohlenstoffatomen.

Die HH. Beilstein und Kahlberg berichteten über eine neue Dichlorbenzoesäure, welche sie durch Einwirkung von $SbCl^5$ auf Metachlorbenzoesäure erhalten. Sie krystallisirt aus Wasser in glänzenden Nadeln, die bei 148° schmelzen, und giebt gut krystallisirende Salze.

Hr. Wroblewsky hat zwei neue Dibromtoluole dargestellt (im Ganzen sind somit jetzt 5 bekannt, von den 6 nach der Theorie möglichen), aus den entsprechenden Dibromtoluidinen, indem in letzteren durch Vermittelung der Diazoverbindung die Gruppe NH^2 durch Wasserstoff ersetzt wurde. Hr. Wroblewsky empfiehlt dazu nicht, wie gewöhnlich, zuerst dies Diazosalz darzustellen und letzteres mit Alkohol zu zersetzen, sondern direct die Amidoverbindung in mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol einzutragen, — wobei unter

heftiger N-Entwickelung und Aldehydbildung direct NH^2 durch H ersetzt wird. Das eine so gewonnene Dibromtoluol (aus Paratoluidin) schmilzt bei 60° , siedet bei 241° und giebt eine Nitroverbindung, die bei 124° schmilzt. Das andere Dibromtoluol aus Metatoluidin schmilzt bei $42^\circ,5$ und siedet bei 289° ; seine Nitroverbindung schmilzt bei 59° .

Die HH. Engelhardt und Latschinoff theilten einige Resultate mit aus grössern Untersuchungen, die sie vor längerer Zeit begonnen, aber nicht vollenden können, da sie leider durch äussere Umstände gezwungen sind, ihre so fruchtbare Thätigkeit ganz einzustellen.

Bei einer näheren Untersuchung der Derivate des Diphenyls wurden zuerst die Sulfosäuren berücksichtigt. Mit Schwefelsäure erhitzt giebt das Diphenyl zwei Sulfosäuren, welche durch ihre Kaliumsalze getrennt wurden. Zuerst krystallisirt diphenylmonosulfosaures Kali $\text{C}^{12}\text{H}^8 \cdot \text{SO}^3\text{H} + \text{H}^2\text{O}$. Durch Chlorbarium und Chlorcalcium wird daraus das Barium- und Calciumsalz gefällt, welche kein Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen der Salze der Monosulfosäure sublimirt Diphenyl und hinterbleibt fast reines Disulfosalz:



Die Diphenyldisulfosäure bildet sich vorherrschend (neben Monosulfosäure), wenn das Diphenyl mit überschüssiger Schwefelsäure erwärmt wird. Das Kaliumsalz $\text{C}^{12}\text{H}^8(\text{SO}^3\text{K})^2 + 2\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ krystallisirt in dicken Blättchen; es wird durch Chlorbarium gefällt, durch Chlorcalcium aber nur beim Erwärmen. Durch Destillation der Disulfosäure mit Cyankalium und Kochen mit Kali wurde eine Dicarbonsäure $\text{C}^{12}\text{H}^8(\text{CO}^2\text{H})^2$ erhalten. Nach dem Schmelzen der Disulfosäure mit Kalhydrat wird durch Salzsäure ein weisser Körper gefällt, wahrscheinlich



welcher bei der Destillation das Phenol $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH}) \cdot \text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})$ liefert; die Dibenzoylverbindung des letzteren wurde analysirt.

Bei der Oxydation des Thymols mit Chromsäuremischung erhielten die HH. E. und L. einen chinonartigen Körper, welcher alle Eigenschaften des Thymoils von Lallemand besass; nebenbei entsteht noch Aceton; dessen Bildung aus der Constitution des Thymols als Isopropylkressol verständlich ist. Bei der Einwirkung von Brom auf thymolsulfosaures Kali (aus α -Thymol) wurde das Kaliumsalz



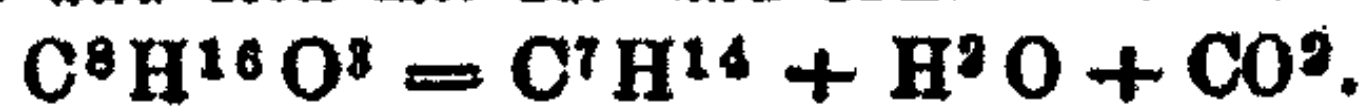
erhalten. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf thymolsulfosaures Kali entsteht ein Dinitrothymol, dessen Bariumverbindung die Formel $[\text{C}^{10}\text{H}^{11}(\text{NO}^2)^2\text{O}]^2 \cdot \text{Ba} + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ zeigte.

Frl. Anna Wolkow hat durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Benzoylparasulfotoluolamid $\left. \begin{array}{l} \text{C}^7\text{H}^7 \cdot \text{SO}^3 \\ \text{C}^7\text{H}^6\text{O} \end{array} \right\} \text{NH u. POI}^6$ auf 100°C . eine Verbindung $\text{N}(\text{C}^7\text{H}^7\text{SO}^2)(\text{C}^7\text{H}^6)\text{Cl}$ erhalten, welche mit kohlen-

saurem Ammoniak den Körper $N(C^7H^7SO^2)(C^7H^5)NH^2$ liefert. Bei überschüssigem PCl^3 entsteht der erstere Körper gar nicht, sondern (wahrscheinlich als Zersetzungsprodukte) Benzotrill C^7H^5N und Toluolsulfochlorid $C^7H^7 \cdot SO^2Cl$.

Aus Kasan waren folgende Mittheilungen eingegangen:

Hr. Markownikow hat durch Erhitzen der Oxyisokaprylsäure $C^8H^{16}O^2$ (siehe diese Berichte III, 421) mit Wasser auf 180° einen Kohlenwasserstoff, Pseudoheptylen, C^7H^{14} erhalten, welcher bei $82-84^\circ$ siedet und sich mit HJ und HBr verbindet.



Eine derartige Zersetzung ist bis jetzt nur an den aromatischen Säuren beobachtet worden. Die HJ -Verbindung des Pseudoheptylens giebt mit Silberoxyd einen (tertiären) Pseudoheptylalkohol, $C^7H^{15} \cdot OH$, der bei $123-132^\circ$ siedete. Bei der Oxydation giebt derselbe kein Keton, sondern nur Säuren. Da die Structur der Oxyisokaprylsäure

ihrer Bildung nach durch die Formel $\overset{iso.}{C^3H^4} \left\{ C(OH) \cdot CO^2H \right.$ ausgedrückt wird, so hat das Pseudoheptylen wahrscheinlich die Structur $\left. \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right\} C \equiv CH \cdot CH \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right.$, und der Pseudoheptylalkohol die Structur $\left. \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right\} C(OH) \cdot CH^2 \cdot CH \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right.$. Für die tertiäre Natur dieses Alkohols spricht auch der Umstand, dass bei seiner Oxydation kein Keton entsteht.

Bei der Oxydation des Dichlorhydrins (aus Epichlorhydrin) mit Chromsäuremischung erhielt Hr. Markownikoff ein zweifach gechlortes Aceton $C^3H^4Cl^2O$. Es bestätigt diese Reaction die jetzt angenommene Structur des Dichlorhydrins als $CH^2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH^2Cl$.

Hr. Sorokin hat durch Erhitzen von Chlorjodpropylen (siehe diese Berichte III, 626) mit alkoholischem Kali einen bei $26-30^\circ$ siedenden Körper C^3H^5Cl erhalten, welcher sich als identisch mit dem Chlorpropylen von Friedel erwies; mit alkoholischem Kali gab derselbe Allylen. Da das aus dem Chloraceton $CH^3 \cdot CCl^2 \cdot CH^3$ erhaltene Chlorpropylen die Structur $CH^3 \cdot CCl \equiv CH^2$ hat, so schliesst Hr. S., dass das Chlorjodpropylen die Structur $CH^3 \cdot CHCl \cdot CH^2J$ besitzt.

Ferner hat Hr. Sorokin gefunden, dass durch Einwirkung von Silberoxyd auf $C^3H^4 \cdot 2HJ$ (erhalten aus Allylen und HJ) Aceton entsteht. Hiernach wäre die Structur dieses Körper $CH^3 \cdot CJ^2 \cdot CH^3$ und diejenige des Allylens $CH^3 \cdot C \equiv CH$. Da Hr. E. Linnemann Untersuchungen in derselben Richtung angekündigt hat, so unterbricht Hr. Sorokin die seinigen.

Hr. Kriwakin hat durch Oxydation des Aethylenchlorhydrins

mit Chromsäuremischung Chloressigsäure erhalten, wodurch die Structur des ersteren als $\text{CH}^2\text{Cl} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{OH}$ bestätigt wird.

Beim Erhitzen von Aethylenbromid mit Wasser konnte Hr. K. kein Aldehyd erhalten (wie Carius angiebt). Die Krystalle der NH^3 -Verbindung erwiesen sich als Salmiak.

Ferner konnte Hr. Kriwaksin durch Einwirkung von Chlor auf Aceton kein zweifach gechlortes Aceton $\text{C}^3\text{H}^4\text{Cl}^2\text{O}$ erhalten, obgleich er ganz nach den Angaben von Fittig und Borsche verfuhr. Die bei $120-125^\circ$, aber nicht constant siedende Portion erwies sich stets als Monochloraether. Die höher siedenden Portionen enthielten weniger Chlor und mehr Kohlenstoff, was auf die Bildung von Condensationsprodukten hinweist. Hr. K. erinnert daran, dass Bender durch Einwirkung von schwefeligsauerm Kali auf gechlortes Aceton nur eine Monosulfosäure erhalten hat, aber keine Disulfo- oder chlorhaltige Säure. Es müssen darnach besondere, noch nicht näher bestimmte Umstände existiren, unter welchen sich bald einfach-, bald zweifachgechlortes Aceton bildet.

Ihr Correspondent berichtete über die Metalodbenzoësäure, erhalten durch Einwirkung von Cyankalium auf Jodnitrobenzol (aus Dinitrobenzol), sowie auch aus Anthranilsäure. Ich erlaube mir hierüber Ihnen meine Mittheilung einzusenden.

167. E. Gerstl, aus London am 16. Juni.

In der vorletzten Sitzung der Chemischen Gesellschaft hielt Hr. Debus einen Vortrag über „Ozon“. Der Vortragende erörterte in seiner historischen Skizze die Gründe, wesshalb Ozon als allotropische Modification von Sauerstoff zu betrachten sei, und sodann, ob es zwei verschiedene derartige Modificationen gäbe. Van Marum scheint der erste gewesen zu sein, der beobachtete, dass Sauerstoff, durch den elektrische Funken geschlagen, in seinen oxydirenden Eigenschaften energischer geworden wäre. Der Gegenstand blieb unbeachtet, bis Schönbein denselben aufnahm. Es ist wohl allgemein bekannt, wie eifrig sich dieser Forscher mit Ozon beschäftigt hat. Er fand, dass Ozon auch auf anderen Wegen, als dem zuerst angedeuteten, erzeugt werden könne, namentlich durch Elektrolyse des Wassers und durch langsame Oxydation des Phosphors. Allein seine Theorie, dass in Wasser und Luft ein aus Wasserstoff und Ozon, der Salzsäure analog zusammengesetzter Körper existirte, welcher durch Elektrizität oder andere Mittel in seine Bestandtheile zerlegt würde, war eine unhaltbare. Erst die Untersuchungen von Marignac und De la Rive haben die wahre Natur des Ozons enthüllt und gezeigt, dass es nichts weiter als modificirter Sauerstoff ist. Schönbein

fährt fort zu behaupten, dass Ozon ein Wasserstoffhyperoxyd wäre, und seine Ansicht wurde durch Experimente mehrerer ausgezeichneten Forscher unterstützt. Es schien somit, dass Sauerstoff in zwei allotropischen Zuständen auftreten könnte. Allein Andrews, und später Soret zeigten, dass der Wasserstoff, den Schönbein und Andere in ihrem Ozon wahrgenommen hätten, durch Experimentalfehler eingeführt worden wäre. Mit dem Beweise, dass Ozon keinen Wasserstoff enthalte, war aber noch nicht entschieden, ob nicht etwa die Autozon genannte Modification existirte oder nicht. Die charakteristischeren Eigenschaften dieses Autozons waren, unter Anderen, die Unfähigkeit Jodkalium zu zerlegen, und die Eigenthümlichkeit, eine wolkeartige Trübung in Wasser hervorzubringen, und dabei das Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd zu oxydiren. Die Experimente von Nasse und Engler zeigten aber, dass Autozon nichts anderes als Wasserstoffhyperoxyd sei.

In der gestrigen Sitzung der Chemical Society sprach Sir Benjamin Brodie über denselben Gegenstand. Es war dies weniger ein historischer Ueberblick, als vielmehr ein Versuch, alle das Ozon betreffende Thatsachen zu systematisiren. Der Vortragende selbst hatte eine Reihe von Experimenten über die Einwirkung von Ozon auf verschiedene Verbindungen angestellt und die dabei gewonnenen Resultate auf den „Jodtitre“ reducirt, d. h. er verglich die Wirkungen gleicher Mengen Ozons auf Jodkalium und auf den zu untersuchenden Körper. Was die Theorie selbst, die er von allen Beobachtungen herleitet, anlangt, so muss ich Näheres hierüber für ein andermal lassen, da ein Verständniss derselben Bekanntschaft mit dem von Sir Benjamin vor einigen Jahren aufgestellten chemischen Calcul erfordert.

Aus einer früheren Sitzung der *Royal Society* habe ich über die „Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe der $C_n H_{2n+2}$ -Reihe“ von C. Schorlemmer zu berichten. Der Verfasser hat in einer früheren Mittheilung gezeigt, dass die Paraffine, deren Constitution bekannt ist, in vier Gruppen arrangirt werden können. Die erste Gruppe, von ihm Normale Paraffine genannt, enthält die Kohlenstoffatome in einer einzigen Kette an einander gereiht; er hat mehrere neue Glieder dieser Gruppe erhalten, die später mal beschrieben werden sollen. Die von Schorlemmer untersuchten normalen Paraffine und deren Siedepunkte sind die folgenden:

	Aus Petroleum.	Aus Säuren der $C_n H_{2n+2} O_4$ -Reihe.	Sogenannte Alkoholradicale.	
$C_5 H_{12}$	37°—39°	—	—	
			Dipropyl.	Aus Mannit.
$C_6 H_{14}$	69°—70°	69.5°	69°—70°	71.5°
$C_7 H_{16}$	98°—99°	100.5°	—	—
			Dibutyl.	Aus Methylhexylcarbinol.
$C_8 H_{18}$	123°—124°	123°—124°	123°—124°	124°.

Dass diese Paraffine wirklich die ihnen zugeschriebene Constitution besitzen, folgt theilweise auch aus ihrer Bildungsweise; so wurde das Dipropyl vom normalen Jodpropyl und das Dibutyl vom normalen Jodbutyl erhalten. Die Constitution der Anderen wurde dadurch bestimmt, dass dieselben in Alkohole überführt und Oxydationsproducte der Letzteren studirt wurden; so ward das aus Petroleum stammende Hexylhydrür in den secundären Hexylalkohol verwandelt und dieser dann zu Essigsäure und normaler Buttersäure oxydirt. In Bezug auf den Kohlenwasserstoff C_8H_{18} aus Methylhexylcarbinol hat der Verfasser gefunden, dass derselbe identisch ist mit Dibutyl und auch mit dem von Zincke aus dem primären Octylalkohol. Schorlemmer betrachtet ferner Zincke's Dioctyl $C_{16}H_{34}$, und das von Brazier und Gosleth bei der Elektrolyse der Oenantylsäure erhaltene Dihexyl als normale Paraffine. Es sind somit bisher die folgenden Paraffine bekannt:

Siedepunkte.			
	Gefunden (Mittel).	Berechnet.	Differenz.
$C_1 H_4$. . .	—	—	
$C_2 H_6$. . .	—	—	
$C_3 H_8$. . .	—	—	
$C_4 H_{10}$. . .	1°	1°	
$C_5 H_{12}$. . .	38	38	37°
$C_6 H_{14}$. . .	70	71	33
$C_7 H_{16}$. . .	99	100	29
$C_8 H_{18}$. . .	124	125	25
$C_{12} H_{26}$. . .	202	202	4 × 19
$C_{16} H_{34}$. . .	278	278	4 × 19.

Hieraus ergibt sich, so schliesst Schorlemmer seine Mittheilung, dass der Siedepunkt nicht um 31° steigt für je ein hinzutretendes CH_2 , wie er dies früher angenommen hatte, sondern dass der Unterschied in den Siedepunkten der niedrigeren Glieder regelmässig um 4° abnimmt, bis derselbe die wohlbekanntere Differenz von 19° wird.

In der gestrigen Sitzung kamen zwei Mittheilungen chemischen Inhalts vor. Die eine war von Gladstone und Tribe über „Ein Gesetz in Chemischer Dynamik“. Bekanntlich vermögen einige Metalle die Salze anderer Metalle zu zerlegen und die chemische Veränderung geht so lange fort, bis das kräftigere Metall vollständig den Platz des andern genommen hat. Die während einer solchen Reaction stattfindenden Vorgänge wurden nun von den Autoren zum Gegenstande der hier kurz zu beschreibenden Untersuchungen gemacht. Die Experimente wurden im Allgemeinen in folgender Weise ausgeführt. In 72 CC. einer Salzlösung von bekanntem Gehalte und bei einer Temperatur von 12° wurde eine vollkommen reine Metallplatte von 3230 Quadratmillim., nach vorangegangener Wägung, gebracht,

so dass dieselbe weder den Boden berührte, noch aus der Flüssigkeit herausragte. Die bald nach der Einführung des Metalles eingetretene Reaction wurde 10 Minuten lang unterhalten, alsdann die Platte herausgenommen und gewaschen. Der Verlust im Gewichte gab die Menge des in Lösung eingegangenen Metalles und stellte die „chemische Thätigkeit“ vor. Unter den verschiedenen in Untersuchung gezogenen Salzen und Metallen war salpetersaures Silberoxyd und metallisches Kupfer. Die folgende Tabelle giebt die bei diesem Experimente gewonnenen Zahlen.

Lösung von Silbernitrat.		Kupfer in Lösung gegangen.			
Verhältnisszahlen.	Salzgehalt in 100.	Gewichte, erhalten durch Wägen.	Mittel.	Theoretisch.	Unterschied.
1	0.8541	0.0045, 0.0050	0.00475	0.00455	+ 0.0002
2	0.7083	0.0135, 0.0140	0.01375	0.01365	+ 0.0001
3	1.0623	0.0240, 0.0250	0.0245	0.0259	- 0.0014
4	1.4166	0.0420	0.0420	0.0409	+ 0.0011
5	1.7705	0.0600	0.0600	0.0583	+ 0.0017
6	2.1246	0.0785	0.0785	0.0790	- 0.0005
7	2.4788	0.0975	0.0975	0.0994	- 0.0019
8	2.8332	0.1230, 0.1230	0.1230	0.1228	+ 0.0002
9	3.1873	0.1510, 0.1480	0.1495	0.1481	+ 0.0014
10	3.5415	0.1680, 0.1670	0.1675	0.1749	- 0.0074
11	3.8956	0.1955	0.1955	0.2035	- 0.0080
12	4.2497	0.2170, 0.2285, 0.2310, 0.2200	0.2241	0.2336	- 0.0095
14	4.9580	0.2740	0.2740	0.2982	- 0.0242
16	5.6664	0.3270	0.3270		
20	7.0830	0.4540, 0.4100	0.4320		
24	8.4994	0.5400	0.5400		
30	10.6245	0.6850	0.6850		
32	11.3328	0.7100	0.7100		
40	14.166	0.8440, 0.9090	0.8765		
48	16.999	1.069	1.069		
60	21.246	1.359	1.359		
70	24.788	1.589	1.580		

Aus den ersten Gliedern dieser Reihe ergibt sich nun, dass der zweifache Procentgehalt an Silbersalz die dreifache Menge von chemischer Thätigkeit liefert. Die theoretischen

Zahlen wurden nach der Formel $c = Cp \frac{\log 8}{\log 2}$, wo c die chemische Thätigkeit, p die verhältnissmässige Menge des Salzes, und C eine Constante bedeuten, gefunden. Bis zum 9. Gliede ist die Uebereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Zahlen eine sehr ge-

naue; später bricht diese Regelmässigkeit ab, und wenn die Lösung bis auf etwa 7 pCt. Salzgehalt steigt, so ist die zugewachsene Thätigkeit nahezu in directem Verhältnisse mit der vermehrten Stärke der Lösung. Die Stellung der Platte in der Lösung ist ohne Einfluss auf das oben ausgesprochene Gesetz. Aehnlich der angeführten Reihe von Experimenten wurden Versuche mit Zink und Kupfersalzen, Zink und Bleisalzen, Eisen und Kupfersalzen und vielen anderen angestellt, und in allen Fällen, wo die Lösung schwach und die Einwirkung einfach war, wurde die Richtigkeit des Gesetzes, dass einem doppelten Salzgehalte die dreifache chemische Thätigkeit entspricht, bestätigt gefunden. Das Aufhören dieser Regelmässigkeit, sobald der Salzgehalt der Lösung auf etwa 3.5 pCt. stieg, war ganz unabhängig von der Menge der Flüssigkeit oder von der Länge der Zeit, während welcher die Platte eingetaucht blieb. Versuche mit äusserst schwachen Lösungen hingegen ergaben dieselbe Regelmässigkeit, — drei zu zwei; es war blos nöthig die Zeit der Einwirkung zu vermehren. In der That, das Gesetz zeigt sich richtig bei Flüssigkeiten, die 1 Grm. Kupfer in der Stunde lösen und bei solchen, die blos eine millionmal geringere Menge lösen. Die Verfasser beschrieben sodann die während der Einwirkung wahrnehmbaren Vorgänge. In den Versuchen mit Kupfer in Silberlösung beginnt, sobald die Platte in die Flüssigkeit gesenkt ist, ein hellblauer Strom aufwärts, und unmittelbar darauf ein dunkelblauer abwärts zu fliessen. Der Letztere war nahezu reines Kupfernitrat, dreimal so viel NO_3 enthaltend als die ursprüngliche Silberlösung; der aufsteigende Strom war eine verdünnte Lösung der gemengten Nitate. Eine der regulirenden Bedingungen für die Menge der Thätigkeit in einem durch zwei Metalle und eine Salzlösung hervorgerufenen Strom ist die Leitungsfähigkeit jener Lösung. Experimente zeigten, dass eine stärkere Lösung von Silbernitrat weniger Widerstand bot als eine schwache, und es wurde ferner gefunden, dass Zusatz von salpetersaurem Kali zum Silbernitrat die Fähigkeit des Letzteren, das Kupfer anzugreifen, erhöhte, dass ein vermehrter Zusatz die chemische Thätigkeit noch weiter vergrösserte, und endlich, dass das Drei-zu-Zwei-Gesetz auch hier richtig war, vorausgesetzt, dass beide Salze verdoppelt etc. wurden, nicht aber, wenn die Menge des fremden Salzes unverändert blieb. Während nun diese letzteren Beobachtungen eine Erklärung für die Thatsache, dass Verdoppelung des Salzes in der Lösung mehr als die zweifache Menge von chemischer Thätigkeit erzeugt, bieten, so werfen dieselben kein Licht darauf, dass der Effect gerade der dreifache sein müsse. Die Einfachheit und ziemliche Allgemeinheit des citirten Gesetzes scheinen anzudeuten, dass es wohl ein fundamentales in chemischer Dynamik sei.

Berichtigungen.

In No. 9 Seite 489 Zeile 5 v. o. statt rückende lies: wirkende.
Seite 498 Zeile 6 v. o. und Zeile 14 v. u. statt 23,768 lies: 23789.
Seite 498 Zeile 6 v. o. statt nümlichen lies: räumlichen.
Seite 498 Zeile 8 v. o. statt Lithium lies: Silicium.
Seite 498 Zeile 9 u. 10 v. u. statt Chloräure lies: Chloressigsäure.
Seite 521 Zeile 8 v. u. statt 152° lies: 159°.

Nächste Sitzung: Montag, 26. Juni.

Sitzung vom 26. Juni 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Der Präsident erwähnt, dass das auswärtige Mitglied, Hr. von Richter und als Gäste die HH. Prof. Meidinger und Cronquist der Sitzung beiwohnen.

Derselbe macht ferner die Mittheilung, dass die Gesellschaft ein hervorragendes Mitglied durch den Tod verloren habe. S^o Exc. der Wirkl. Staatsrath J. von Fritzsche, durch seine mannigfaltigen und wichtigen Arbeiten den Chemikern sehr wohl bekannt, sei vor Kurzem in Dresden gestorben. Ein näher auf seine Thätigkeit eingehender Nekrolog sei zu erwarten.

Die Gesellschaft ehrt das Andenken des Verstorbenen durch Erheben von ihren Sitzen.

Nachdem das Protocöll der Generalversammlung und Sitzung vom 12. Juni genehmigt worden, kommen zur Wahl:

1) als einheimisches Mitglied:

Hr. Alb. Orth, Professor, Berlin.

2) Als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

C. Polyn Büchner, Liesing bei Wien,

Wm. Crookes, F. R. S. London,

C. Jehn, Apotheker, Geseke,

F. Miescher, Docent, Basel,

H. Ritter, Professor, Oosaka (Japan),

Sintenis, Assistent, Poppelsdorf,

Ad. Strecker, Professor, Würzburg.

Mittheilungen.

168. C. Bammelsberg: Ueber wasserhaltigen kohlen-sauren Kalk.

(Vorgetragen vom Verf. in der Sitzung vom 12. Juni.)

Hr. G. H. Bauer machte mich auf kleine Krystalle an Conferven in einem Teich aufmerksam. Die nähere Untersuchung zeigte, dass es das Hydrat mit 5 Mol. Wasser sei, welches Pelouze zuerst aus einer Auflösung von Kalk in Zucker erhalten, und welches der Fürst Salm-Horstmar später in einer Brunnenröhre beobachtet hat. Die Eigenschaft, das Wasser über 15^o, selbst unter Wasser, zu verlieren, zeichnet dieses Hydrat aus.

169. Felix Wreden: Zur Frage über die Camphersäure.

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

Im 7. Heft dieser Berichte 1871 zeigt Hr. Kachler eine ausführliche Untersuchung über die Derivate der Camphergruppe an. Da ich seit 1869*) mit einem eingehenden Studium der Camphersäure-derivate beschäftigt bin und die Untersuchung fortzusetzen gedenke, so erlaube ich mir diejenigen Facta anzudeuten, über welche ich in kürzester Frist berichten werde.

Ausser den von mir veröffentlichten Thatsachen habe ich ein Amidocamphersäureanhydrid ($C_{10}H_{13}(NH_2)O_3$) erhalten und dessen Verhalten bei Einwirkung von salpetriger Säure, Wasser, schwacher und starker Alkaliflüssigkeit, concentrirter Salzsäure untersucht.

Ich werde über die Einwirkung der Jodwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure verschiedener Concentration auf Camphersäure berichten.

Den von mir beschriebenen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} ***) habe ich mit Chromsäuremischung oxydirt und dabei 2 flüchtige Säuren (eine krystallinisch, die andere flüssig) und eine nichtflüchtige erhalten.

Zugleich erlaube ich mir zu bemerken, dass die Voraussetzung des Hrn. Kachler, die Verbindung des Camphers mit Salpetersäure sei von den Chemikern übersehen worden, eine irrige ist***). Schon 1823 hat R. Brandes†) die procentische Zusammensetzung dieser Verbindung gleich 72,3125 Campher und 27,6875 Salpetersäure gefunden. Direct wurde Campher bestimmt.

J. v. Liebig††) beschreibt eine zweite analoge Verbindung des Camphers mit Camphersäure.

Ich habe diese Angaben bei oft wiederholten Darstellungen von Camphersäure stets bestätigt gefunden.

Die Camphersäure stelle ich seit 1869 nach einem modificirten Verfahren dar.

*) Diese Ber. II. S. 552.

**) Zeitschr. f. Ch. N. F. Bd. VII. S. 97. — Ausbeute: aus 150 Gr. Camphersäure 46 Gr. Kohlenwasserstoff, siedend von 117—120°, um 14° höher, als der Kohlenwasserstoff von Moitessier (Procès verbaux de l'Ac. d. Sc. et Lit. de Montpellier, T. V. S. 341, 1863), dessen Angaben ich vollkommen bestätigen kann.

***) Hr. Prof. Hlasiwetz schreibt am 2. Juli ohne Kenntniss dieser Notiz:

„In der letzten Mittheilung Kachler's über den Campher ist eine kleine Fussnote im Manuscript vergessen worden, die in der ausführlichen Arbeit steht und stehen muss. Sie enthält ein paar Worte darüber, dass Brandes u. A. schon die Existenz einer Verbindung von Campher und Salpetersäure kannte.

Aber ihr reichliches Auftreten bei der Camphersäure Bildung ist ganz übersehen worden.“

†) Journ. für Chem. u. Phys. von Dr. Schweigger und Dr. Meinelke. Bd. XXXVIII, p. 276.

††) Ann. de Ch. et Phys. T. XLVII, p. 96.

Eine Lösung von je 150 Gr. Campher*) in 2 Lt. Salpetersäure von 1,27 spec. Gew. (2 Vol. käuflicher Säure mit 1 Vol. Wasser verdünnt) wird in eigens zu dem Zwecke hergerichtete zwiebelartige, enghalsige Setzkolben von circa 8 Pfd. Inhalt gegeben. In den Hals des Kolbens wird ein am unteren Ende verjüngtes Glasrohr von gleichem Durchmesser gesetzt, dessen zweites unter einem rechten Winkel gebogenes Ende direct in den Zug mündet; die Verbindungsstelle von Kolben und Luftkühler wird mittelst einer Papierhülse mit Gyps vergossen; erwärmt wird im lebhaft siedenden Wasserbade so lange, bis die Dämpfe im Luftkühler nur schwach gefärbt erscheinen, was bei angegebenen Verhältnissen nach circa 50stündigem Erhitzen eintreten pflegt.

Aus 1,5 K^o. Campher habe ich 725 bis 805 Gr. durch's Natronsalz und einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigte Camphersäure erhalten. Die Vortheile dieses Verfahrens sind:

- 1) Vollständige Ausnutzung und folglich Oekonomie der Salpetersäure.
- 2) Der Präparator wird nicht von den salpetrigen Dämpfen belästigt.
- 3) Die Oxydation geht ohne besondere Aufsicht von Statten.
- 4) Die Ausbeute wird bis auf 50% erhöht. Hr. Kachler hat in maximo 36% erhalten.

St. Petersburg, 7./19. Juni 1871.

170. Max Zaengerle: Ueber Atomgewichtsregelmässigkeiten.

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hr. Wichelhaus.)

In Nachstehendem erlaube ich mir auf gewisse Regelmässigkeiten in den Zahlenwerthen der Atomgewichte und auf die Beziehungen derselben zu den Eigenschaften der Elemente aufmerksam zu machen.

Die in der ersten Verticalreihe der beifolgenden Tabelle (I) enthaltenen, Grundelemente genannten Elemente sind nach ihrem electrochemischen Verhalten in der Art geordnet, dass von oben nach unten die electrochemisch positiven den negativen nachfolgen. Jedem Grundelemente sind die ihm verwandten Elemente angereiht, so dass die Horizontalreihen, deren es meistens drei — eine electropositive, intermediäre und electronegative — giebt, natürliche Familien repräsentiren. Sämmtliche von einem Grundelemente abgeleiteten natürlichen Familien bilden eine natürliche Gruppe.

Nachdem ich dies vorausgeschickt habe, gehe ich zur Betrachtung der beobachteten Regelmässigkeiten über.

*) Campher löst sich in Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung als ölige Verbindung mit Salpetersäure.

1) Die Eigenschaften der Elemente je einer Gruppe stehen in periodischer Abhängigkeit von den Eigenschaften des Grundelementes, d. h. die Aenderung der Eigenschaften des Grundelementes von Element zu Element hält mit dem periodisch wachsenden Atomgewichte desselben gleichen Schritt. So enthält z. B. die Kohlenstoffgruppe die folgenden Elemente:

Zirkon, Zinn, Thorium, Kohlenstoff, Silicium, Titan, Niob, Tantal.

Diese Körper zeigen eine unverkennbare Aehnlichkeit, aber ihre Eigenschaften sind Abstufungen von einander, welche den Abstufungen der Atomgewichte entsprechen. Es lassen sich im Ganzen, wenn man alle bis jetzt bekannten Elemente berücksichtigt, zehn solcher Abstufungen beobachten.

In der ersten und zweiten Abstufung tritt die electrochemische Natur des Grundelementes noch deutlich hervor. In den höheren Abstufungen verliert sich dieselbe mehr und mehr. Ist das Grundelement ein Nichtmetall, so verliert sich allmählig gegen die höheren Abstufungen hin der nichtmetallische Charakter.

Das specifische Gewicht der Glieder einer Reihe wächst mit steigender Abstufung. Nur in der Natriumreihe findet sich hierin eine Ausnahme, indem das specifische Gewicht des Kaliums niedriger ist, wie das des Natriums.

2) Die Atomgewichte der electronegativen und electropositiven Reihen liefern mit wenigen Ausnahmen von Abstufung zu Abstufung gleiche Differenzen. Die Differenzzahlen der einzelnen Reihen schwanken zwischen 16 und 24. Sie lassen sich nach der Formel $(B - \frac{a}{2}) : d$ berechnen. In dieser Formel bedeutet B das Atomgewicht eines beliebigen Elementes der Reihe, a das Atomgewicht des Grundelementes der Gruppe und d die Abstufung.

Es soll z. B. die Differenzzahl der Chromreihe vom Molybdän aus berechnet werden. B ist in diesem Falle = 96, $\frac{a}{2} = 8$, $d = 4$. Die gesuchte Differenzzahl ist demnach = $(96 - 8) : 4 = 22$. Die Differenzzahl der Siliciumreihe vom Tantal aus berechnet ist = $(182 - 6) : 8 = 22$.

3) Bei den intermediären Reihen concurriren die Differenzzahlen der electronegativen und electropositiven Reihe der Gruppe. l, m, n der Differenzzahlen bedeuten bestimmte Coefficienten, welche jedoch stets ganze Zahlen sind. In einzelnen Fällen haben sie die Bedeutung = 0, wie sich aus einer Zusammenstellung der Atomgewichte der Stickstoff-, Beryllium- und Lithiumgruppe ergibt (s. Tabelle I unten).

4) Das Atomgewicht eines (bekannten oder unbekanntes) Elementes lässt sich mit Hilfe der Formel $\frac{a}{2} + dx$ berechnen. In dieser

Tabelle 1.

	Grundelemente.	1. Abstufung.	2. Abstufung.	3. Abstufung.	4. Abstufung.	5. Abstufung.	6. Abstufung.	7. Abstufung.	8. Abstufung.	9. Abstufung.	10. Abstufung.	Differenzzahlen.
1. Gr. Sauerstoffgruppe.												
Electronegative Reihe	—	S 32	—	—	—	Te 128	—	—	—	—	—	24
Intermediäre "	O 16	—	—	Se 78	—	—	—	—	—	—	—	124 + m 22
Electropositive "	—	—	Cr 52	—	Mo 96	—	—	—	W 184	—	—	22
2. Gr. Fluorgruppe . . .	F 19	Cl 35,5	—	Br 80	—	J 127	—	—	—	—	—	—
3. Gr. Stickstoffgruppe.												
Electronegative Reihe	—	P 31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24
Intermediäre "	N 14	—	—	As 75	—	Sb 122	—	—	—	Bi 208	—	124 + m 22 + n 7
Electropositive "	—	—	Vd 51	—	—	—	—	—	—	—	—	22
4. Gr. Borgruppe	B 11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5. Gr. Kohlenstoffgruppe.												
Electronegative Reihe	—	Si 28	Ti 50	—	Nb 94	—	—	—	Ta 182	—	—	22
Intermediäre "	C 12	—	—	—	—	Sn 118	—	—	—	—	Th 232	122 + m 21 + n 6
Electropositive "	—	—	—	—	Zr 90	—	—	—	—	—	—	21
6. Gr. Wasserstoffgruppe	H 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7. Gr. Berylliumgruppe.												
Electronegative Reihe	—	Al 27,3	—	Co 58,7	—	Ru 104	—	—	—	Os 199,3	—	18 + n 4,66
Intermediäre Reihen	Be 9,33	—	—	Ni 58,7	La 90,6	Rh 104	—	—	—	Ir 198	—	18 + m 16 + n 4,66
Electropositive Reihe	—	—	—	Fe 56	Di 98,3	Pd 106,6	Ur 120	—	—	Pt 197,3	—	
Electronegative Reihen	—	—	—	Mn 54,7	Ce 91,3	—	—	—	—	—	—	16 + n 4,66
	—	—	—	Yt 62	—	E 112,6	—	—	—	—	—	17 + n 1,75
	—	Mg 24	—	Cu 68,3	—	Ag 107,8	—	—	—	Au 196,8	—	17 + 3,5
	—	—	—	Zn 65	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	Jn 75,5	—	Cd 112	—	—	—	Hg 200	—	—
8. Gr. Lithiumgruppe.												
Intermediäre Reihe . .	Li 7	—	Ca 40	—	Sr 88	—	—	Ba 137	—	Pb 206,5	—	117 + m 16 + n 3,5
Electropositive " . .	—	Na 23	K 39	—	Rb 85	—	—	Cs 133	—	Tl 203,5	—	16 + n 3,5.

$N = 7.2 = 14$
 $P = 7 + 24 = 31$
 $As = 7 + 24 + 22.2 = 75$
 $Sb = 7.4 + 24.3 + 22 = 122$
 $Bi = 7.4 + 24.2 + 22.6 = 208$
 $Vd = 7 + 22.2 = 51$

$Be = 4,66.2 = 9.33$
 $Al = 4,66.2 + 18 = 27.3$
 $Co = 4,66 + 18.3 = 58.7$
 $Ru = 4,66.3 + 18.5 = 104$
 $Os = 4,66.8 + 18.9 = 199.3$
 $Ni = 4,66 + 18.3 = 58.7$
 $La = 4,66.4 + 18.4 = 90.6$
 $Rh = 4,66.3 + 18.5 = 104$
 $Ir = 4,66.9 + 18.6 + 16.3 = 198$
 $Fe = 4,66.12 = 56$
 $Di = 4,66.5 + 18.3 + 16 = 93.3$
 $Pd = 4,66.4 + 18.4 + 16 = 106.6$
 $Ur = 4,66.3 + 18.5 + 16 = 120$
 $Pt = 4,66.8 + 18.8 + 16 = 197.3$
 $Mn = 4,66 + 18 + 16.2 = 54.7$
 $Ce = 4,66.5 + 18.2 + 16.2 = 91.3$
 $Yt = 4,66.3 + 16.3 = 62$
 $E = 4,66.7 + 16.5 = 112.6$

$Li = 1,75.4 \text{ oder } 3,5.2 = 7$
 $Cu = 1,75.7 + 17.3 = 63.3$
 $Ag = 1,75.18 + 17.5 = 107.8$
 $Au = 1,75.25 + 17.9 = 196.8$
 $Mg = 3,5.2 + 17 = 24$
 $Zn = 3,5.4 + 17.3 = 65$
 $In = 3,5.7 + 17.3 = 75.5$
 $Cd = 3,5.8 + 17.4 + 16 = 112$
 $Hg = 3,5.14 + 17.7 + 16.2 = 200$
 $Ca = 3,5.2 + 17 + 16 = 40$
 $Sr = 3,5.6 + 17.3 + 16 = 88$
 $Ba = 3,5.6 + 17.4 + 16.3 = 137$
 $Pb = 3,5.17 + 17.3 + 16.6 = 206.5$
 $Na = 3,5.2 + 16 = 23$
 $K = 3,5.2 + 16.2 = 39$
 $Rb = 3,5.6 + 16.4 = 85$
 $Cs = 3,5.6 + 16.7 = 133$
 $Tl = 3,5.17 + 16.9 = 203.5$

Formel bedeutet a das Atomgewicht des Grundelementes, d die Abstufung und x die Differenzzahl der Reihe.

Es soll z. B. das Atomgewicht des Titans berechnet werden.

$\frac{a}{2}$ ist in diesem Falle $= 6$, $d = 2$, $x = 22$. Das Atomgewicht des Titans ist daher $6 + 2 \cdot 22 = 50$. Das Atomgewicht des Zinks ist $= 3,5 + 3 \cdot (3,5 + 17) = 65$.

5) Bor und die Elemente der Fluorgruppe sind als Mittelglieder benachbarter Gruppen zu betrachten. Bor bildet den Uebergang von der Kohlenstoff- zur Stickstoffgruppe, Fluor von der Stickstoff- zur Sauerstoffgruppe.

Um die Regelmässigkeiten in den Atomgewichtsabständen und die Wandlung der Eigenschaften der Elemente innerhalb einer Gruppe zu erklären, kann man annehmen, dass die Elemente je einer Gruppe Combinationen dreier Urelemente sind, deren Atomgewichte durch das halbe Atomgewicht des Grundelementes und durch die beiden Differenzzahlen der Gruppe ausgedrückt werden, und dass sich in diesen Combinationen, ähnlich wie dies bei verschiedenen Metalllegirungen der Fall ist, einzelne Eigenschaften der sie zusammensetzenden Urelemente wieder finden. Die Möglichkeit, wie in solcher Weise Atomcomplexe von kräftig hervortretender electrochemischer Thätigkeit, den positiven und negativen Grundstoffen vergleichbar, entstehen können, will ich kurz andeuten. Das Atomgewicht irgend eines chemischen Elementes ist nach der soeben erörterten Ansicht $= Ab + Ec + Jd$, in welcher Formel A, E, J die Atomgewichte, b, c, d die Anzahl der in einem solchen Atomcomplexe enthaltenen Atome der Urelemente ausdrücken. Es sei z. B. $A = 6$, $E = 21$, $J = 22$, so ist die Zusammensetzung der Elemente der Kohlenstoffgruppe folgende:

$$\begin{array}{lll} & C = A_2 & \\ Zr = A + E_4 & Sn = A_2 + E_4 + J & Si = A + J \\ & Th = A_3 + E_6 + J_4 & Ti = A + J_2 \\ & & Nb = A + J_4 \\ & & Ta = A + J_6 \end{array}$$

Nach Analogien dürfen wir annehmen, dass die beiden Atome A , welche das Kohlenstoffatom der Chemiker (Atomgewicht $= 12$) bilden, zu einander in einem bestimmten Gegensatze stehen, den wir mit $+1$ und -1 bezeichnen wollen. Verbindet sich das positive Kohlenstoffatom $= A\alpha$ mit $1, 2, 3 \dots$ Atomen eines negativen Elementes, so wird durch den Eintritt eines jeden Atoms dieses Elementes in die Verbindung, der electropositive Charakter derselben verringert werden. Umgekehrt wird, wenn sich das negative Kohlenstoffatom $= A\beta$ mit einem positiven Elemente verbindet, mit jedem neuen

Zuwachs von letzterem der electronegative Charakter des Atomcomplexes schwächer werden. Angenommen, es sei

E ein positives Element, dessen Polarität = + 1,

J ein negatives " " " " = - $\frac{1}{10}$,

und es verbinde sich E mit $A\beta$, J mit $A\alpha$, so ist die Polarität der nachstehenden Atomcombinationen folgende:

$$\begin{array}{l} \text{C} = \left. \begin{array}{l} A\alpha = + 1 \\ A\beta = - 1 \end{array} \right\} = \pm 0 \\ \text{Ta} = \left. \begin{array}{l} A\alpha = + 1 \\ J_3 = -\frac{1}{10} \cdot 8 \end{array} \right\} = + \frac{2}{10} \\ \text{Nb} = \left. \begin{array}{l} A\alpha = + 1 \\ J_4 = -\frac{1}{10} \cdot 4 \end{array} \right\} = + \frac{6}{10} \\ \text{Ti} = \left. \begin{array}{l} A\alpha = + 1 \\ J_2 = -\frac{1}{10} \cdot 2 \end{array} \right\} = + \frac{8}{10} \\ \text{Si} = \left. \begin{array}{l} A\alpha = + 1 \\ J = -\frac{1}{10} \end{array} \right\} = + \frac{9}{10} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Sn} = \left. \begin{array}{l} A\beta_2 = - 1.2 \\ E_4 = + 1.4 \\ J = -\frac{1}{10} \end{array} \right\} = + 1\frac{2}{10} \\ \text{Th} = \left. \begin{array}{l} A\beta_3 = - 1.3 \\ E_6 = + 1.6 \\ J_4 = -\frac{1}{10} \cdot 4 \end{array} \right\} = + 2\frac{4}{10} \\ \text{Zr} = \left. \begin{array}{l} A\beta = - 1 \\ E_4 = + 1.4 \end{array} \right\} = + 3 \end{array}$$

In der That entspricht die Wirklichkeit dieser Voraussetzung. Sämmtliche Elemente der Kohlenstoffgruppe sind dem Kohlenstoff gegenüber electropositiv und die berechnete Polarität der einzelnen Elemente dürfte dem tatsächlichen electrochemischen Verhalten derselben ziemlich genau entsprechen.

Die Zusammensetzung jener Elemente, welche oben als Mittglieder zweier benachbarter Gruppen bezeichnet wurden, ist nach dieser Ansicht (die Atome der Urelemente selbst wieder als theilbar betrachtet) folgende:

$$\text{B} = \frac{A_2 + E_3}{3}, \text{ wobei } A = 6, E = 7.$$

$$\text{Fl} = \frac{A_3 + E_2}{2}$$

$$\text{Cl} = \frac{A_1 + E_2 + J_4}{4}; \quad A = 8, E = 7, J = 22.$$

$$\text{Br} = A + E_4 + J_2$$

$$\text{I} = A_4 + E + J_4$$

Mag der Versuch, die Constitution der Atome der bis jetzt unzerlegten Elemente in solcher Weise zu erschliessen, immerhin gewagt erscheinen, so dürfte es doch keinem Zweifel unterliegen, dass die angeführten Regelmässigkeiten nicht zufällige sind, sondern dass denselben ein allgemeines Gesetz zu Grunde liegt.

471. R. S. Dale und C. Schorlemmer: Ueber das Aurin.

(Eingegangen am 26. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Kolbe und Schmitt erhielten 1861 durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und concentrirter Schwefelsäure einen rothen Farbstoff,

der seitdem fabrikmässig dargestellt wird und im Handel unter dem Namen Aurin oder gelbes Corallin vorkommt.

Wir haben gefunden, dass das Handelsproduct ein Gemisch verschiedener Körper ist und es ist uns gelungen, den reinen Farbstoff daraus abzuscheiden. Derselbe krystallisirt aus starker Essigsäure in zwei verschiedenen Formen, entweder in prachtvollen, diamantglänzenden, chromrothen Nadeln oder in kleinen dunkelrothen Nadeln mit stahlblauem Flächenschimmer; häufig scheiden sich beide Arten von Krystallen aus derselben Lösung aus; dieselben enthalten Krystallwasser, das bei 160° entweicht, wobei die Krystalle lebhaften grünen Metallglanz annehmen. Bei noch höherer Temperatur schmilzt der Körper und erstarrt beim Erkalten als amorphe Masse.

Wir haben diese verschiedenen Substanzen analysirt; aus den Resultaten lassen sich verschiedene Formeln berechnen; wir geben den nachstehenden den Vorzug, obgleich Rechnung und Versuch nicht besonders stimmen, und dieselben müssen durch weitere Analysen bestätigt resp. modificirt werden.

Die wasserfreie Verbindung ist $C_{24}H_{18}O_8$ —

berechnet	gefunden	
C 66.4	C 66.7	66.9
H 4.2	H 4.4	4.5

Derselbe Körper wird auch erhalten in Gestalt kleiner dunkelrother Nadeln mit grünlich blauem Flächenschimmer, wenn man die rothen Krystalle längere Zeit mit einer zur Lösung unzulänglichen Menge von Eisessig kocht —

gefunden	
C 66.4	66.6
H 4.4	4.5

Die Zusammensetzung der rothen Krystalle ist

$C_{24}H_{18}O_8 + 2H_2O$ —

berechnet	gefunden	
C 61.8	61.9	61.8
H 4.7	5.0	5.3

Die Formel für die stahlblauen Krystalle scheint

$C_{24}H_{18}O_8 + 2\frac{1}{2}H_2O$

zu sein; sie verloren bei 160° getrocknet 9.4 und 9.5% Wasser, während sich 9.4% berechnen.

Wie Kolbe und Schmitt schon erwähnen, wird der rothe Farbstoff durch reducirende Körper in eine farblose Verbindung übergeführt; man erhält dieselbe leicht, indem man die rothe alkalische Lösung mit Zink erwärmt; die Flüssigkeit entfärbt sich sehr bald und Säuren erzeugen nun darin einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher aus Essigsäure in durchsichtigen; gelblichen, derben monoklinen Prismen krystallisirt; dieselben enthalten kein Krystall-

wasser und können ohne merkliche Gewichtsveränderung auf 180° erhitzt werden. Ihre Formel ist $C_{24}H_{20}O_4$.

	berechnet	gefunden	
C	77.5	77.6	77.7
H	5.4	5.5	5.6

Wird das reine Aurin mit Zinkstaub erhitzt, so erhält man neben Benzol noch andere, höher siedende Körper, deren Untersuchung, so wie die der im rohen Aurin noch enthaltenen Substanzen uns hoffentlich Aufschluss über die Constitution und Bildungsweise dieser verschiedenen Verbindungen geben wird.

172. Th. Zincke: Zwei Modificationen des Benzophenons.

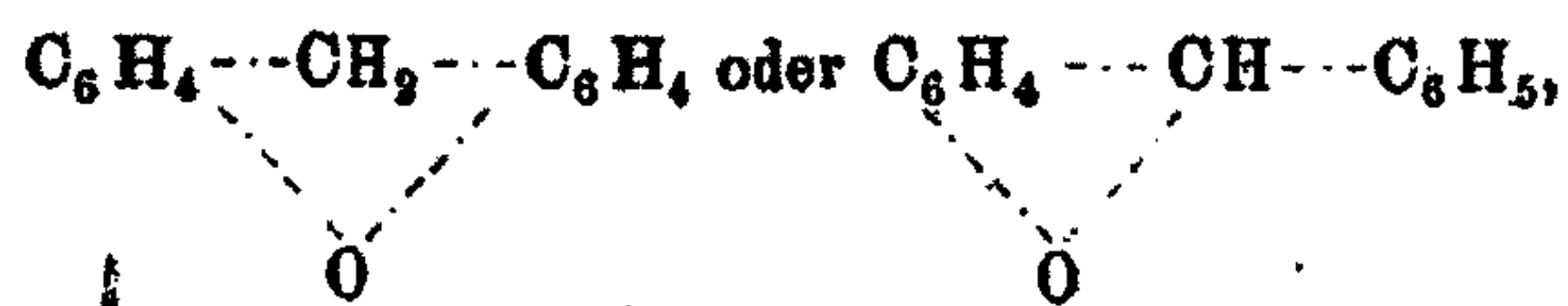
(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 26. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In meiner ersten Mittheilung über Diphenylmethan (diese Ber. IV. S. 298) habe ich die Bildung eines mit dem Benzophenon gleich zusammengesetzten, aber davon verschiedenen Körpers erwähnt; später habe ich hinzugefügt, dass sich derselbe trotz seiner abweichenden Eigenschaften als Benzophenon herausstellte (diese Berichte S. 509) und will ich jetzt die in der letztern Mittheilung erwähnten Beobachtungen kurz anführen.

Bei der Oxydation des Diphenylmethans wurde ein gegen 300° siedendes Oel erhalten, welches beim Stehen in der Kälte zu einer farblosen Krystallmasse erstarrte. Die sorgfältig ausgepressten Krystalle schmolzen bei 26—26,5° zu einer klaren Flüssigkeit, die constant bei 300° siedete. Das flüssige Destillat erstarrte nicht sofort, sondern es bildeten sich in demselben nach längerem Stehen — ähnlich wie in einer Salzlösung — Krystalle, die einmal entstanden, mit grosser Schnelligkeit an Grösse zunehmen und bald die ganze Flüssigkeit erfüllen. Die erhaltenen Krystalle waren dem Anscheine nach monokline Prismen; übrigens besaßen sie grosse Aehnlichkeit mit Krystallen von Natriumnitrat oder mit Spaltungstücken von Doppelspath. Noch schöner wurden die Krystalle erhalten, als in die geschmolzene Masse ein kleiner, zurückgehaltener Krystallsplitter geworfen wurde; derselbe war in wenigen Stunden zu einem regelmässigen Krystall geworden, während sich unabhängig von demselben eine Menge gut ausgebildeter Krystalle abschied. Die Krystalle hatten die Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O$; sie waren in Alkohol und Aether löslich, liessen sich jedoch nicht umkrystallisiren, sondern es wurde wieder die ölige Flüssigkeit erhalten, die dann nur durch einen hineingeworfenen Krystall zum Krystallisiren zu bringen war.

Die Bildung eines solchen Körpers aus dem Diphenylmethan, über dessen Constitution kein Zweifel sein konnte, musste natürlich in hohem Grade mein Interesse erregen, da die Theorie die Existenz eines zweiten Benzophenons nicht zulässt. Wäre es nun auch leicht gewesen, andere, der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O$ entsprechende Strukturformeln aufzustellen, wie z. B.:



so würden doch dergleichen Formeln nicht die geringste innere Wahrscheinlichkeit gehabt haben; auch hätte man sie ausserdem noch auf die Oxydationsproducte des homologen Kohlenwasserstoffes, des Benzyltolnols ausdehnen müssen, was völlig unzulässig schien. Es blieb daher, da an einen Irrthum in Betreff der Angaben über das gewöhnliche Benzophenon nicht gedacht werden konnte, nur übrig, physikalische Isomerie bei chemischer Identität anzunehmen und in dieser Richtung den Körper mit dem gewöhnlichen Benzophenon zu vergleichen.

Zur Darstellung von Benzophenon benutzte ich zunächst die hoch siedenden Theile von der Darstellung des Methylphenylketons, von denen nach wiederholtem Fractioniren die grösste Menge zwischen 298 und 303° siedete. Beim Stehen während mehrerer Tage in der Winterkälte schied sich kein Benzophenon ab, nach 4–6 wöchentlichem ganz ruhigem Stehen war jedoch die ganze Flüssigkeit mit grossen, wasserklaren Krystallen erfüllt, welche in allen ihren Eigenschaften mit dem Oxydationsproduct des Diphenylmethans übereinstimmten. Sie schmolzen bei 26 – $26,5^\circ$, kochten unzersetzt bei 300° und gaben ein flüssiges Destillat, welches alle vorhin beschriebenen Erscheinungen, nur in grösserem Massstabe zeigte. (Die entstandenen Krystalle erreichten eine Grösse von einem halben Quadratzoll innerhalb kurzer Zeit.) Es war also hier, wo mit Bestimmtheit Benzophenon erwartet werden konnte, der andere Körper entstanden.

Jetzt wurde aus benzoesaurem Kalk Benzophenon dargestellt; schon bei der zweiten Rectification erstarrte das bei 300° Siedende in der Vorlage zu prismatischen Krystallen, welche alle Eigenschaften des gewöhnlichen Benzophenons besaßen, so dass factisch die Existenz zweier Benzophenone erwiesen schien. Inzwischen war jedoch mit dem Oxydationsproduct des Diphenylmethans eine Umwandlung vor sich gegangen; die meisten Krystalle waren milchig und trübe geworden und zeigten jetzt das Verhalten des gewöhnlichen Benzophenons. Die noch nicht veränderten Krystalle erlitten dieselbe Umänderung beim Berühren oder gelinden Erwärmen. Das Destillat aus Methylphenylketon war dagegen noch unverändert, es liess sich bei

26° schmelzen und gab nach dem Hineinwerfen eines Krystalles die schon erwähnten Erscheinungen. Als aber, während die Bildung jener kalkspathartigen Krystalle in der Flüssigkeit vor sich ging, etwas Benzophenon hinzugefügt wurde, erstarrte das Ganze unter Erhitzung zu diesem Körper. In umgekehrter Weise liess sich der Versuch nicht ausführen; geschmolzenes Benzophenon wurde nicht durch einen Krystall der leicht schmelzbaren Modification in diese übergeführt, es erstarrte unverändert und der Krystall wirkte nur als fester Körper.

Alle diese Erscheinungen lassen sich leicht erklären: Das Benzophenon existirt in zwei verschiedenen, bei derselben Temperatur (300°) siedenden Modificationen, von denen die eine im rhombischen Systeme krystallisirend, bei 48—49° schmilzt, während die andere, welche dem monoklinen System anzugehören scheint,^{*)} bei 26—26,5° schmilzt. Dieser letztern Modification scheint ein bestimmter flüssiger Zustand zu entsprechen, in welchem sich die Molecüle gewissermassen in einem labilen Gleichgewichtszustande befinden; bei grosser Ruhe und niedriger Temperatur scheiden sich daraus die monoklinen Prismen ab, deren nach bestimmten Gesetzen orientirte Molecüle, ebenfalls keine stabile Gleichgewichtslage besitzen, sondern durch äussere Einflüsse, wie es scheint hauptsächlich durch abwechselnde Temperatur, in den stabilen Zustand, in das rhombische Benzophenon übergehen. Die Ursache der Bildung jenes labilen Gleichgewichts scheint hohe Temperatur zu sein; das Oxydationsproduct war wiederholt destillirt; bei der Darstellung des Methylphenylketons war starke Hitze angewandt und auch gewöhnliches Benzophenon längere Zeit gekocht ward nicht wieder fest und giebt wahrscheinlich bei richtiger Temperatur das monokline Product. Auch die Bildung durch Oxydation hat scheinbar Einfluss, wenigstens erhielt ich bei Oxydation der Diphenyl-essigsäure schon beim Erkalten der Chromsäurelösung die monoklinen Krystalle, die sich jedoch sehr rasch verwandelten.

Ähnliche physikalische Isomerien scheinen übrigens häufiger zu existiren, so würden z. B. die beiden Stilbenalkohole dahin zu rechnen sein, ebenso das sogenannte Isobenzpinakon, welches ein Benzhydrol zu sein scheint, und wahrscheinlich auch eine Menge verschiedener Körper, welche sich nur durch ihr optisches Verhalten unterscheiden.

^{*)} Es war leider versäumt zur rechten Zeit die Krystallform genau zu bestimmen.

173. R. Clausius: Bemerkungen in Bezug auf einen Artikel des
Hrn. Mohr

(Eingegangen am 26. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wiebelhaus.)

Hr. Mohr hatte in einem in diesen Berichten abgedruckten Aufsätze eine Erscheinung als bisher vollkommen unerklärt bezeichnet, deren Erklärung ich lange vorher gegeben und sogar am Schlusse der betreffenden Abhandlung besonders hervorgehoben hatte. Ich schloss daraus, dass er meine Abhandlung nicht gekannt habe, denn im anderen Falle hätte er, selbst wenn er meine Erklärung für unzureichend hielt, einen solchen Ausspruch nicht thun können, ohne wenigstens meine Erklärung zu erwähnen, und ich habe daher mit wenigen Worten auf das Vorhandensein meiner Abhandlung aufmerksam gemacht, ohne im Uebrigen die Mohr'schen Arbeiten irgend einer Kritik zu unterwerfen.

Ich habe nicht geglaubt, dass eine so einfache und natürliche Bemerkung zu einer Polemik Veranlassung geben könnte. Hr. Mohr ist aber anderer Ansicht gewesen. Er hat auf S. 485 dieser Berichte eine Erwiderung veröffentlicht, in welcher er sich darüber, ob er meine Abhandlung schon gekannt hat, nicht ausspricht, dagegen jetzt diese und eine andere von mir beiläufig erwähnte Abhandlung zum Gegenstande der heftigsten Angriffe macht, die er selbst noch auf weitere Abhandlungen ausdehnt, welche bisher gar nicht in Frage gekommen waren.

Auch früher habe ich schon ähnliche Angriffe von ihm erfahren, ohne irgend etwas darauf zu erwidern. Da nun aber, wenn auf wiederholte Angriffe, in denen verschiedene aufgestellte Sätze für falsch erklärt werden, keine Vertheidigung erfolgt, dadurch bei Lesern, die nicht in der Lage sind, die Sache einer speciellen Untersuchung zu unterwerfen, der Eindruck entstehen kann, als ob doch wohl etwas Wahres in den Angriffen liegen müsse, so sehe ich mich genöthigt, wenigstens eine kurze Erklärung abzugeben.

Die Polemik des Hrn. Mohr ist so eigenthümlicher Art, wie sie vielleicht selten in der wissenschaftlichen Literatur vorkommt. Er stellt unbewiesene oder unvollständig bewiesene Behauptungen in solcher Weise auf, als ob es unumstößliche Wahrheiten wären.*). Er

*) Als Beispiel für die Art seiner Behauptungen will ich anführen, dass er in seiner Erwiderung, nachdem er eine Arbeit von Magnus besprochen hat, von mir sagt: „es ist in der That sehr auffallend, dass er dieser schönen Arbeit mit keiner Silbe erwähnt.“ In Wirklichkeit habe ich aber, und zwar auf derselben Seite von Poggendorff's Annalen, wo sich eine von Hrn. Mohr citirte Stelle befindet, (Bd. 115, S. 56, und Abhandlungensamml. Bd. II. S. 325) die Magnus'sche Arbeit lobend erwähnt und dabei angeführt, dass seine Beobachtungsergebnisse mit dem Ergebnisse meiner theoretischen Untersuchung übereinstimmen. Wenn in einer Sache, bei der sich die Wahrheit so leicht feststellen lässt, mit solcher Bestimmtheit eine unrichtige Behauptung aufgestellt wird, was soll man dann in anderen Sachen, bei denen die Wahrheit sich nicht so leicht feststellen lässt, von seinen Behauptungen halten?

erklärt die Ergebnisse fremder Untersuchungen für falsch, führt aber dabei so unzutreffende Gegengründe an, dass ich für meine Person in den meisten Fällen, die ich näher verfolgt habe, zu der Ueberzeugung gelangt bin, dass er die Untersuchung, welche er bekämpft, nicht richtig verstanden hat. Endlich spricht er allen mathematischen Entwicklungen, welche auf höheren Rechnungen beruhen, und daher etwas schwerer verständlich sind, ohne Weiteres jede Beweiskraft ab.

Unter diesen Umständen kann ich nicht glauben, dass Vertheidigungen gegen seine Angriffe, wozu gewöhnlich viel längere Auseinandersetzungen erforderlich sein würden, als in den Angriffen selbst vorkommen, für die Wissenschaft von Nutzen und somit dem wissenschaftlichen Publicum erwünscht sein würden. Ich werde daher auch in Zukunft davon Abstand nehmen, ersuche aber das wissenschaftliche Publicum für den Fall, dass auf neue Angriffe, wenn sie auch noch so heftig sein sollten, keine Antwort erfolgt, daraus nicht den Schluss zu ziehen, dass ich die Angriffe als berechtigt anerkenne.

174. A. Eghis: Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf Oxaläther.

(Mitgetheilt von Herrn Oppenheim.)

Die Glycolinsäure $C_2H_4O_4$, welche von S. Friedländer bei der Reduction von Oxaläther mit Natriumamalgam erhalten wurde, gehört nach Friedländer's Meinung zur Reihe der Glycerinsäure, in welcher vorläufig bloß die Glycerinsäure einigermaßen studirt ist. Das Studium dieser Reaction erscheint aber um so wichtiger, als Schulze (Chem. Cent. 1862, 609, 753) und Church (Ann. Ch. Ph. C. XXX, 48) bei ihren Versuchen die oxalsauren Salze mit Wasserstoff in statu nascendi reducirend, Glyoxyl-, Glycol- und Essigsäure erhalten haben. Ich habe nun im Auftrage des Herrn Professor Nicolaus Socoloff die Reduction des Oxaläthers wieder aufgenommen.

Ungeachtet dessen, dass ich die Reaction genau so auszuführen suchte, wie sie von Friedländer (Journal f. Pract. Ch. XCIII., 65) beschrieben wurde, habe ich doch keine Glycolin-, sondern Glycolinsäure erhalten.

Oxaläther, über Bleioxyd rectificirt und mit seinem dreifachen Gewicht an frisch bereitetem absolutem Alkohol verdünnt, wurde in einem Kolben mit in kleinen Portionen zugesetztem, zweiprocentigem Natriumamalgam geschüttelt. Das Natriumamalgam ward augenblicklich zersetzt, und das Quecksilber unter Wärmeentwicklung ausgeschieden, welche letztere durch Eintauchen des Kolbens in kaltes

Wasser möglichst vermieden wurde. Eine Gasentwicklung fand durchaus nicht statt. Die Lösung ward zuerst milchig getrübt, später dunkelgrau, nahm auch an Consistenz zu, bis sie zu Ende, als die Einwirkung des Amalgams beendigt war, das Ansehen einer halb-festen, grauen Salbe hatte.

In diesem Zustande wurde das Gemisch 24—36 Stunden sich selbst überlassen und später mit absolutem Aether vermischt. Durch Schütteln mit Wasser wurde der Aether von dem grauen Gemisch getrennt, wobei dieses letztere sich als schmierige Masse absetzte, welche nach dem Abgiessen des Aethers mit kleinen Mengen Wasser behandelt wurde. Das nicht Gelöste bestand fast nur aus oxalsaurem Natrium und einem bei solchen Reactionen gewöhnlich auftretenden humusartigen Körper. Die gelbgefärbte alkalisch reagirende wässrige Lösung habe ich indessen nicht neutralisirt, weil S. Friedländer dies ebenfalls unterlassen hat. Diese Lösung wurde durch mehrmaliges Abdampfen bis zur Krystallisation und Vermischen mit schwachem Weingeist von oxalsaurem und kohlensaurem Natrium befreit. Bei weiterem Abdampfen der Lösung wurden die gelbbraun gefärbten Krystalle des Natriumsalzes der sogenannten Glycolinsäure erhalten, welche sehr leicht in Wasser, aber nicht in absolutem Alkohol löslich sind.

Das Salz reinigt Friedländer durch Umkrystallisiren aus 90 $\frac{1}{2}$ haltigen Alkohol. Diese Art, das glycolinsäure Natrium zu reinigen, ist nicht ganz bequem, weil man zum Abdampfen und Umkrystallisiren viel Zeit braucht, wobei man nicht wenig Verluste hat. Darum habe ich es viel bequemer gefunden, das Natriumsalz in Calciumsalz zu verwandeln. Die Lösung des letzteren wurde mit einem Ueberschuss von in absolutem Alkohol gelöster Oxalsäure behandelt, von dem gebildeten oxalsauren Natrium abfiltrirt, mit frisch bereitetem, feuchtem kohlensaurem Calcium gesättigt und von dem Ueberschuss des kohlensauren und oxalsauren Calcium durch heisses Wasser getrennt. Aus dem erhaltenen Filtrat nach einer gewisser Concentration auf dem Wasserbade, schieden sich kleine, nadelförmige, gelblich gefärbte Krystalle aus. Diese Färbung verschwindet nach der zweiten oder dritten Krystallisation vollständig und es wird eine schneeweisse, undurchsichtige krystallinische Masse erhalten.

Drei Bestimmungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs und zwei Calcium-Bestimmungen lieferten Zahlen, welche nicht mit dem glycolinsäuren, sondern mit dem glycolsauren Calcium vollständig stimmen, wie aus dem Folgenden zu sehen ist.

1) 0,3266 Gr. bei 110° C. getrockneter Substanz gaben 0,3045 Kohlensäure und 0,1005 Wasser.

2) 0,3034 Gr. bei derselben Temperatur getrockneter Substanz gaben 0,282 Kohlensäure, 0,094 Wasser.

3) 0,2118 Gr. bei 110° C. getrockneter Substanz gaben 0,1976 Kohlensäure und 0,066 Wasser.

4) 0,3004 Gr. bei 110° C. getrockneter Substanz gaben 0,2114 Gr. schwefelsaures Calcium.

5) 0,413 Gr. bei 110° C. getrockneter Substanz gaben 0,2956 Gr. schwefelsaures Calcium.

In Procenten ausgedrückt erhält man:

	I.	II.	III.	Mittel.
C	25,32	25,34	25,44	25,36
H	3,40	3,42	3,44	3,42
Ca	20,98	20,97	—	20,975
O	—	—	—	—

Für glycolin- und glycolsaures Calcium berechnen sich folgende Zahlen:

	glycolsaures	glycolinsaures Calcium
C	25,26	21,6
H	3,15	2,7
Ca	21,05	18,01
O	50,52	57,65

Dieses Calciumsalz lufttrocken verliert bei 110° C. folgende Mengen Wasser:

1) 0,785 Gr. lufttrocknes Salz bei 110° C. verliert 0,2208 Gr.

Wasser.

2) 0,836 Gr. lufttrocknes Salz bei 110° C. verliert 0,238 Gr.

Wasser.

3) 1,247 Gr. lufttrocknes Salz bei 110° C. verliert 0,2854 Gr.

Wasser.

In Procenten ausgedrückt erhält man:

28,14%, 28,55% und 28,9% Wasser,

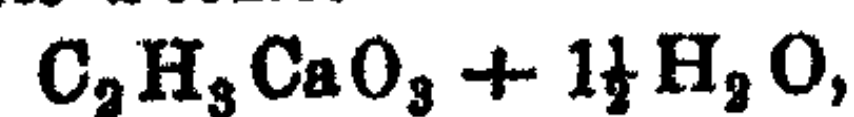
Mittel 27,86%.

Glycolsaures Calcium nach der Formel



verlangt 27,48%.

0,3114 Gr. über Schwefelsäure getrocknetes Salz bei 110° C. verliert 0,066 Wasser, oder 21,19% Wasser, was stimmt mit dem glycolsauren Calcium von der Formel



wie es auch von Schulze bestimmt wurde.

Also das von mir erhaltene glycolsaure Calcium verliert beim Stehen über Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

Die Löslichkeit des Salzes im Wasser wurde auch bestimmt:

1) 24,873 Gr. Mutterlauge bei 12° C. abgedampft und getrocknet bei 110° C. lieferten 0,2228 Gr. Salz.

2) 20,9088 Gr. Mutterlage bei 14° C. abgedampft und getrocknet bei 110° C. gaben 0,1966 Gr. Salz.

3) 54,277 Gr. Mutterlage bei 16,5° C. abgedampft und bei 110° getrocknet lieferten 0,591 Gr. Salz.

Also 1 Theil des wasserfreien Salzes löst sich bei 12° in 111,19, bei 14° in 105,9, bei 16,5° in 91,8 Theilen Wasser.

Nach Schulze löst sich das glycolsaure Calcium in 80,8 Theilen Wasser bei 17°

Das Kupfersalz wurde durch Sättigen der von mir erhaltenen freien Säure mit frisch bereitetem Kupferoxyd erhalten. Es krystallisirt in kleinen Prismen, löst sich schwer selbst in heissem Wasser und verändert sein Gewicht nicht beim Erwärmen bis 135° C.; nur geht die blaue Farbe der Krystalle in schmutzig-grün über.

Zwei Bestimmungen des Kupferoxyds in diesem Salze stimmen auch mit dem glycolsauren Kupfer.

1) 0,3184 Gr. glycolsaures Kupfer nach dem Glühen gaben 0,1182 Gr. Kupferoxyd oder 37,37%.

2) 0,292 Gr. dieser Substanz nach dem Glühen gaben 0,108 Gr. Kupferoxyd oder 36,95%.

Das glycolsaure Kupfer nach der Formel $C_4H_6CuO_6$ enthält 37,2% Kupferoxyd.

Das von mir erhaltene glycolsaure Calcium, gleich dem gewöhnlichen bildet mit Chlorcalcium das für diese Säure charakteristische Doppelsalz von der Formel $C_2H_2CaO_3 + CaCl_2 + 3H_2O_1$ das in irregulären Octaedern krystallisirt.

In diesem Salze habe ich bloß das Calcium bestimmt.

1) 0,517 Gr. des Doppelsalzes gaben 0,344 Gr. schwefelsaures Calcium.

2) 0,425 Gr. des Doppelsalzes gaben 0,2794 Gr. schwefelsaures Calcium.

In Procenten berechnet bekommt man 19,55% und 19,34% Calcium. Die Formel $C_2H_2CaO_3 + CaCl_2 + 3H_2O_1$ verlangt 19,56% Calcium.

Nach allem Mitgetheilten, glaube ich, ist kein Zweifel möglich, dass die von mir erhaltene Säure nichts anderes als Glycolsäure ist.

Universitäts-Laboratorium in Odessa.

175. C. Tuchschnid und O. Follenius: Ueber die Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Alkohol.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Bei verschiedenen Gelegenheiten hat der eine von uns gegenüber den Angaben der Lehrbücher die Beobachtung gemacht, dass sich

Schwefelkohlenstoff mit gewöhnlichem Weingeist nicht in jedem Verhältnisse mischen lässt, dass vielmehr beim Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu Weingeist ein Sättigungspunkt eintritt, der um so schneller erreicht wird, je verdünnter der in Arbeit genommene Weingeist ist. Nur absoluter Alkohol mischt sich mit Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältnisse.

Es schienen uns diese Thatsachen ein treffliches Mittel an die Hand zu geben, einen Alkohol auf seinen Gehalt an Wasser zu prüfen.

Es musste dies gelingen, sobald man im Stande war, den Punkt der Sättigung eines Weingeistes mit Schwefelkohlenstoff genau zu fixiren, und das Löslichkeitsverhältniss dieser beiden Flüssigkeiten von der Temperatur unabhängig ist. Tritt das letztere nicht ein, so sind bei jedem einzelnen Versuche so starke Correctionen anzubringen, dass von einer Weingeistbestimmung nach der angedeuteten Methode nicht die Rede sein könnte.

Die Versuche, welche wir zuerst in der erwähnten Richtung verfolgten, zeigten, dass beim Zusetzen von Schwefelkohlenstoff (wir liessen diesen aus einer Bürette mit Glashahn in eine graduirte, die weingeistige Flüssigkeit enthaltende Röhre fliessen) zu Weingeist eine stark milchige Trübung entstand, sobald ein Tropfen über den Sättigungspunkt zugesetzt wurde, eine Reaction, welche an Schärfe nichts zu wünschen übrig lässt.

Stellt man die Mischungsversuche über 15° C., also bei gewöhnlicher Zimmertemperatur an, so schwankt das Lösungsvermögen nur wenig mit der Temperatur; operirt man unter 15° C., so übt die Temperatur einen ganz bedeutenden Einfluss auf die Löslichkeitsverhältnisse aus; so scheidet eine gesättigte Lösung von Schwefelkohlenstoff in Weingeist beim Abkühlen von $+15^{\circ}$ auf -12° etwa die Hälfte, auf -10° etwa ein Drittel, bis $+10^{\circ}$ etwa ein Fünftel des Schwefelkohlenstoffs wieder aus.

Man hat aus diesem Grunde die Untersuchung über die Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Alkohol, um weitere Correctionen zu ersparen über 15° C., wo die Löslichkeitsverhältnisse ziemlich constant sind, vorzunehmen.

Nach diesen Voruntersuchungen schritten wir zur Bestimmung der Löslichkeit von Schwefelkohlenstoff in Weingeist von verschiedenem, vorher aber genau bestimmtem Gehalte, indem wir bei diesen Versuchen die Temperatur ziemlich constant, jedenfalls immer über 15° hielten und als Endpunkt der Reaction (d. h. als Sättigungspunkt) die erste auftretende weisse Trübung erklärten. Es ergaben sich dabei folgende Resultate:

Temperatur.	Gewichtsprocente des Weingeistes.	Angewandter Weingeist in CC.	Schwefelkohlenstoff (gelöst) in CC.
17° C.	98,5	10 CC.	18,20
	98,15		13,20
	96,95		10,00
	93,54		7,00
	91,37		5,00
	84,12		3,00
	76,02		2,00
	⋮		⋮
	48,40		0,20
	47,90		0

Trägt man die erhaltenen Werthe in ein Coordinatensystem ein, so erhält man eine Curve von der Formel:

$$y = \frac{1}{x} \left(s - \frac{c}{x+b} \right)$$

und

$$x = \frac{(s - yb) + \sqrt{(s + yb)^2 + 4yc}}{2y}$$

wenn die Constanten $s = 1,065$, $b = 0,58$ und $c = 0,592$ sind.

Berechnet man aus diesen Gleichungen y , d. h. die Anzahl Cubikcentimeter Schwefelkohlenstoff, welche in 10 CC. eines Weingeistes von x Gewichts-Procenten gelöst sind, so stimmen die berechneten Werthe mit den durch den Versuch ermittelten beinahe vollständig überein; umgekehrt können wir nach unserer Gleichung x , d. h. den Gehalt eines Weingeistes, in Gewichtsprocenten berechnen, wenn wir y , d. h. die Anzahl Cubikcentimeter Schwefelkohlenstoff kennen, die von 10 CC. des betreffenden Weingeistes gelöst werden können; er ist nämlich

$$x = \frac{(s - yb) + \sqrt{(s + yb)^2 + 4yc}}{2y}$$

und

$$x = \frac{1,065 - y 0,58 + \sqrt{(1,065 + y 0,58)^2 + 4y 0,592}}{2y}$$

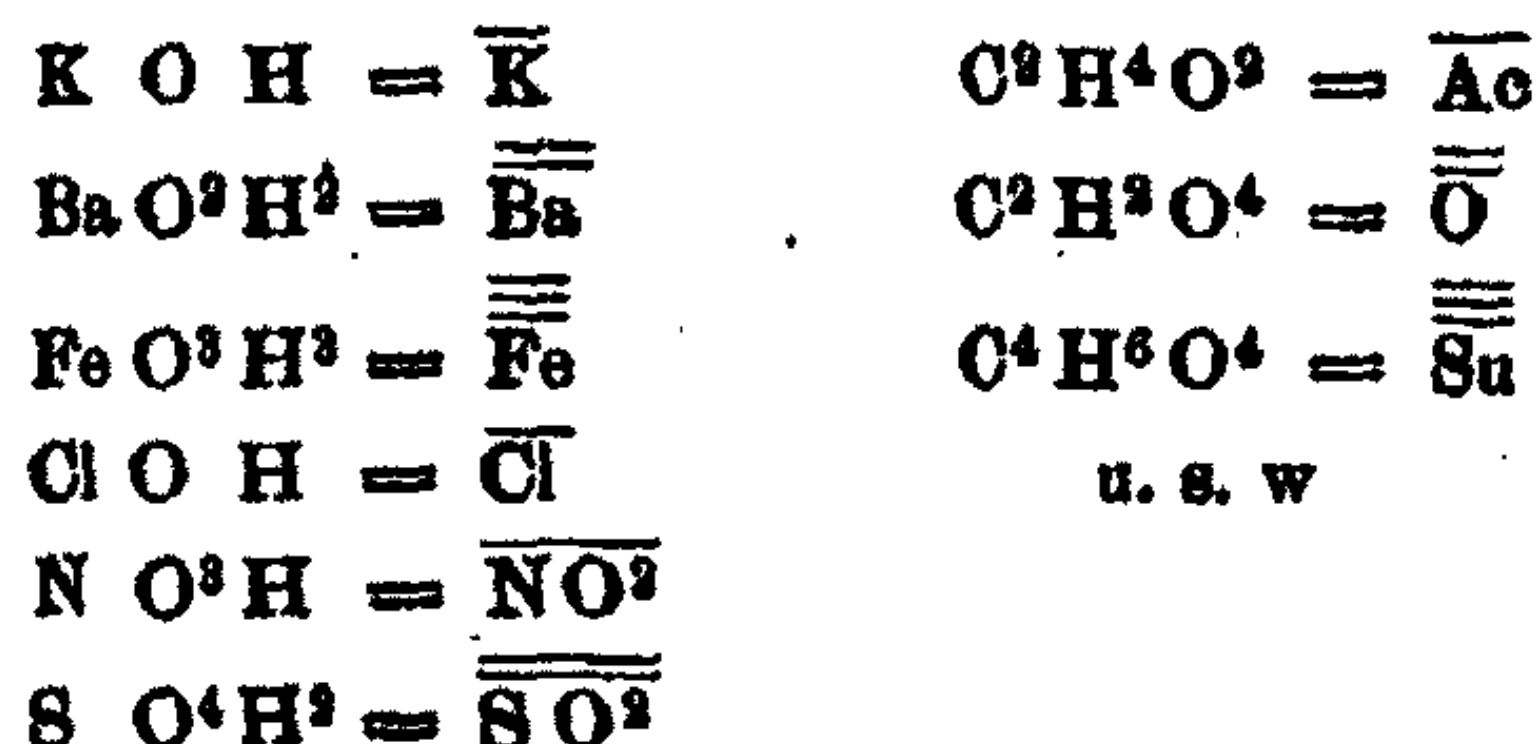
y selbst lässt sich aber nach dem Gesagten leicht ermitteln, so dass sich nach dieser Methode der Gehalt starker Alkohole an Weingeist leicht bestimmen lässt. Mischt sich ein Alkohol in jedem Verhältniss mit Schwefelkohlenstoff, so lässt sich derselbe als absolut betrachten.

176. Julius Thomsen: Die Wärmentswicklung der Neutralisation.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Auf den folgenden Seiten werde ich die wichtigsten Zahlenwerthe meiner Untersuchung über die die Neutralisation begleitende Wärmentswicklung gedrängt zusammenstellen. Diese Untersuchung, welche mich in den letzten 5 Jahren andauernd beschäftigt hat, theilt sich in 3 Abtheilungen, von welchen die erste partielle Zersetzung, die zweite die Neutralisation der Säuren und die dritte diejenigen der Basen umfasst. Die beiden ersten Abtheilungen sind in Pogg. Ann. Vol. 138 S. 65, 201 und 498, Vol. 139 S. 193, Vol. 140 S. 88 und 497 als Originalabhandlungen gedruckt, und die letzte Abtheilung ist vor einiger Zeit an die nämlichen Annalen eingesandt und wird wohl da bald erscheinen. Von der zweiten Abtheilung habe ich in diesen Berichten Vol. III. S. 187 einen ganz kurzen Auszug gegeben, welcher wesentlich nur die numerischen Bestimmungen bezüglich der Neutralisation der Säuren enthält. Von diesen Zahlen werde ich hier nur diejenigen anführen, welche die Bildung der normalen Salze betrifft. Den Rest der unten angeführten Zahlen entlehne ich aber der bald erscheinenden dritten Abtheilung meiner Untersuchungen.

Um die Reactionsformeln abzukürzen und mehr übersichtlich zu machen, benutze ich eine eigenthümliche Bezeichnungweise für die Hydrate, indem ich jedes Partikel (Halbmolecül) Hydroxyl des Hydrats durch einen horizontalen Strich über die Formel des Radicals bezeichne. Es ist demnach



Anstatt der Reactionsformeln (KOH Aq, ClOH Aq) schreibe ich demnach ($\overline{\text{K}}$ Aq, $\overline{\text{Cl}}$ Aq), anstatt (BaO²H² Aq, SO⁴H² Aq) die folgende ($\overline{\text{Ba}}$ Aq, $\overline{\text{SO}^2}$ Aq) und so weiter fort.

Die als Neutralisationswärme angegebene Anzahl Wärmeeinheiten bezieht sich auf 1 Molecül Schwefelsäurehydrat oder ein diesem Molecül äquivalentes Gewicht der andern Säuren oder der Basen. Auf diese Weise werden alle Zahlen unter sich vergleichbar. Die Wärmeeinheit entspricht der Gewichtseinheit Wasser um 1° C., erwärmt bei etwa 18° C.

Von den Säuren habe ich die Schwefelsäure, Chlorwasserstoff-

säure, Salpetersäure und Essigsäure am vollständigsten untersucht; für die beiden ersten Säuren umfasst die Untersuchung die Neutralisation von 28 Basen. Weniger vollständig ist die Untersuchung für die Unterschwefelsäure, Aethylschwefelsäure, Chlorsäure, unterphosphorige Säure und Schwefelwasserstoffsäure, und für die übrigen 25 Säuren habe ich nur die Neutralisationswärme der Natriumsalze bestimmt. Für alle Säuren habe ich die Wärmentwicklung der successiven Neutralisation bestimmt, d. h. die Bildung der sauren, normalen und basischen Salze untersucht, und eine ähnliche Untersuchung habe ich auch für einen Theil der Basen z. B. Natron, Baryt, Ammoniak, Beryllerde, Eisenoxyd und Goldoxyd, durchgeführt; hier werde ich aber nur die Zahlen angeben, welche sich auf die Bildung der normalen Salze beziehen, indem ich bezüglich der andern Grössen auf meine Originalabhandlungen verweise.

Die Neutralisationsphenomene beziehen sich alle auf verdünnte wässrige Lösungen, und die normale Concentration ist diejenige, dass jedem Molecüle Schwefelsäurehydrat oder ihrem Aequivalent an andern Säuren oder Basen 400 Molecüle Wasser als Lösungsmittel entsprechen, so dass für jedes Molecül des sich bildenden Salzes, welches z. B. dem Kaliumsulphat äquivalent ist, 800 Molecüle Wasser in Reaction treten. Nur in einzelnen Fällen, z. B. beim Strontian- und Kalkwasser ist der Wassergehalt wegen der Schwerlöslichkeit dieser Oxyde grösser, als eben angegeben.

In den folgenden Tafeln ist nun die Wärmeentwicklung so angegeben, wie es der Neutralisationsversuch zeigen würde; d. h. wenn sich ein unlösliches Salz bildet, ist die Wärmeentwicklung die Summe der Neutralisations- und der Präcipitationswärme. Es ist demnach z. B. die angeführte Wärme für das Bariumsulphat mit dem Kalksulphat nicht direct vergleichbar, weil jenes sich niederschlägt, dieses aber gelöst bleibt. Mit Rücksicht darauf, wie die Präcipitationswärme sich eliminiren lässt, muss ich auf meine grösseren Abhandlungen verweisen.

In meiner Mittheilung in diesen Berichten IV. S. 308 sind durch Verwechslung einiger der zu benutzenden Zahlen einige Ungenauigkeiten eingetreten, die aber auf das dort entwickelte Resultat ohne Einfluss sind.

T a f e l I.

R	Schwefelsäure (R, H ² SO ⁴ Aq)	Chlorwasser- stoffsäure (R, 2 HCl Aq)	Salpetersäure (R, 2 HNO ³ Aq)	Essigsäure (R, 2 C ² H ⁴ O ² Aq)
2 LiAq	31290 °	27700 °	—	—
2 NaAq	31380	27490	27360 °	26370 °
2 KAq	31290	27500	27540	26480
2 TlAq	31180	44340 ^{*)}	—	—
2 NAe ³ Aq	31010	—	—	—
BaAq	36900 ^{*)}	27780	38260	26900
SrAq	30710	27680	—	—
CaAq	31140	27900	—	—
Mg	31220	27690	27520	—
2 NH ⁴ Aq	28150	24540	24640	—
2 NAe ³ Aq	28340	25040	—	—
Mn	26480	22950	—	—
Ni	26110	22580	—	—
Co	24670	21140	—	—
Fe	24920	21390	—	—
Cd	23820	20290	20320	—
Zn	23410	19880	—	18080
Cu	18440	14910	14890	12820
Pb	21060 ^{*)}	14360 ^{*)}	15340	13120
CuO	18800	15270	15250	13180
HgO	—	19420	—	—
PbO	23500 ^{*)}	16790 ^{*)}	17770	15460
Ag ⁺ O	14490	42380 ^{*)}	10880	—
‡ Al	20990	18640	—	—
‡ Be	16100	13640	—	—
‡ Cr	16440	13730	—	—
‡ Au	—	13680	—	—
‡ Fe	11250	11150	11200	7990

^{*)} In den mit der Marke ^{*)} bezeichneten Fällen ist das gebildete Salz unlöslich oder schwer löslich, und es addirt sich deshalb der Neutralisationswärme die ganze oder ein Theil der Präcipitationswärme.

Tafel II. (R, QAg)

R	Q				
	Unter- schwefelsäure	Aether- schwefelsäure	Chlorsäure	Unter- phosphorige Säure	Schwefel- wasserstoff- säure
	$H^2S^2O^6$	$2.HC^2H^2SO^4$	$2HClO^3$	$2(H.PH^2O^3)$	$2(H.SH)$
$2 \overline{Na} Aq$	27070 °	26980 °	27520 °	30920 °	15480 °
$2 \overline{NH}^2 Aq$	—	—	—	—	12890
$\overline{Ba} Aq$	27760	27560	28050	30920	15750
\overline{Mg}	27540	—	—	—	—
\overline{Co}	—	21120	—	—	—
\overline{Cd}	20360	—	—	—	—
\overline{Cu}	—	14840	15550	—	—
$\frac{1}{2} \overline{Fe}$	—	—	10700	—	—

Tafel III. Normale Natronsalze.

Q		(2 NaAq, QAq)
Fluorwasserstoffsäure . .	2 H. Fl	32540°
Schwefelsäure	H ² . SO ⁴	81380
Selensäure	H ² . SeO ⁴	30390
Unterschweflige Säure .	2 H. PO ³ H ³	30320
Schweflige Säure	H ² . SO ³	28970
Metaphosphorsäure	2 H. PO ³	28750
Phosphorige Säure	H ² . PO ⁴ H	28870
Oxalsäure	H ² . C ² O ⁴	28280
Chlorwasserstoffsäure . .	2 H. Cl	27480
Bromwasserstoffsäure . .	2 H. Br	27500
Jodwasserstoffsäure . . .	2 H. J	27850
Chlorsäure	2 H. ClO ³	27520
Salpetersäure	2 H. NO ³	27360
Unterschwefelsäure	H ² . S ² O ⁴	27070
Selenige Säure	H ² . SeO ³	27020
Chlorplatinssäure	H ² . PtCl ⁶	27220
Fluorsiliciumssäure	H ² . SiFl ⁶	26620
Aetherschwefelsäure	2 H. C ² H ⁴ SO ⁴	26980
Ameisensäure	2 H. CHO ²	26400
Essigsäure	2 H. C ² H ³ O ²	26310
Paraphosphorsäure	½ H ⁴ . P ³ O ⁷	26370
Orthophosphorsäure	H ² . PO ⁴ H	27080
Orthoarsensäure	H ² . AsO ⁴ H	27580
Citronensäure	¾ H ² . C ⁶ H ⁸ O ⁷	25470
Weinsäure	H ² . C ⁴ H ⁴ O ⁶	25310
Bernsteinsäure	H ² . C ⁴ H ⁴ O ⁴	24160
Chromsäure	H ² . CrO ⁴	24720
Kohlensäure	H ² . CO ²	20180
Borsäure	H ² . B ³ O ⁴	20010
Unterchlorige Säure	2 H. ClO	19870
Schwefelwasserstoffsäure .	2 H. SH	15480
Cyanwasserstoffsäure . . .	2 H. Cy	5580
Zinnsäure	½ H ⁴ . SnO ⁴	4780
Kieselsäure	½ H ⁴ . SiO ⁴	2710

Die hier angegebene Neutralisationswärme ist für alle Säuren, auch für die Kohlensäure und Schwefelwasserstoffsäure, nur als verdünnte wässrige Lösung gültig.

Die hier mitgetheilten Zahlen können zu vielen theoretischen Betrachtungen Anlass geben; ich werde später direct hierauf zurückkommen.

Universitätslaboratorium zu. Kopenhagen, Juni 1871.

177. Julius Thomsen: Ueber die Ungenauigkeit der von Favre und Silbermann mittelst des Quecksilbercalorimeters gemachten thermochemischen Bestimmungen.

(Zweite Mittheilung; eingegangen am 1. Juli.)

In diesen Berichten II. 701 habe ich die Ungenauigkeit der von Favre und Silbermann mit dem Quecksilbercalorimeter gemachten Bestimmungen für eine große Anzahl von Fällen dargethan. Ich zeigte durch eine tabellarische Zusammenstellung, dass die Differenzen zwischen den von jenen Forschern und von mir gemachten Bestimmungen der Neutralisationswärme der wichtigsten Alkalisalze um 10—12 Procent differiren, und dass die Zahlen Favre und Silbermann's stets zu hoch sind. Ferner zeigte ich, dass die latente Lösungswärme der Alkalisalze ebenfalls bedeutend fehlerhaft bestimmt worden ist, indem die Abweichungen selbst bis 60 Procent steigen können, und dass auch hier die Bestimmungen von Favre und Silbermann absolut zu hoch sind, d. h. die Zahlen selbst, welche hier alle negativ sind, numerisch zu klein werden.

Aus meiner eben mitgetheilten Uebersicht über die Resultate meiner Untersuchung über die Wärmeentwicklung der Neutralisation, kann ich mir die Nichtübereinstimmung zwischen den von mir und den von jenen Forschern gemachten Bestimmungen durch sehr zahlreiche Beispiele constatiren, die alle dasselbe Phänomen zeigen, indem alle mit dem Quecksilbercalorimeter gemachten direkten Bestimmungen zu hoch ausfallen. Ein solches Phänomen kann nicht ein Resultat des Zufalles sein, sondern muss von einem constanten Mangel in den Angaben des Quecksilbercalorimeters herrühren, oder mit anderen Worten, es eignet sich das Quecksilbercalorimeter nur für calculatorische und vergleichende Bestimmungen, aber durchaus nicht für absolute und genaue Bestimmungen. Ich werde in der folgenden Tabelle die Differenzen zwischen den von mir und den von Favre und Silbermann gemachten thermochemischen Bestimmungen für eine große Anzahl Neutralisationsphänomene geben, indem die Differenzen sich alle auf die Wärmeentwicklung für 1 Molekül Schwefelsäure oder ein Aequivalent der anderen Säuren bei Bildung der normalen Salze beziehen.

Tafel 1
enthält die Differenzen, um welche die von Favre und Silbermann
gemachten Bestimmungen von den meinigen abweichen, für die Reaction
(R, Q Aq).

R	Q			
	H ² SO ⁴	2 HCl	2 HNO ³	2 O ² H ⁴ O ²
2 $\overline{\text{Na}}$ Aq	+ 240 °	+ 2766 °	+ 3206 °	+ 830 °
2 $\overline{\text{K}}$ Aq	+ 876	+ 3812	+ 3480	+ 1516
$\overline{\text{Ba}}$ Aq	+ 4486	+ 2824	+ 2460	- 396
2 $\overline{\text{NH}}^3$ Aq	+ 1230	+ 2532	+ 2712	—
$\overline{\text{Mg}}$	- 2340	- 1250	- 1840	—
$\overline{\text{Mn}}$	- 2330	- 485	—	—
$\overline{\text{Ni}}$	- 2246	- 1756	—	—
$\overline{\text{Co}}$	- 1110	- 392	—	—
$\overline{\text{Fe}}$	- 3176	- 1734	—	—
$\overline{\text{Cd}}$	- 3340	- 4072	- 4088	—
$\overline{\text{Zn}}$	- 2500	- 3266	- 3184	- 2590
$\overline{\text{Cu}}$	- 3000	- 2078	- 2060	- 2292
PbO	- 776	+ 5756	+ 710	+ 1216
Ag ² O	—	+ 3556	+ 1532	—
$\frac{2}{3}$ $\overline{\text{Al}}$	+ 906	—	—	—
$\frac{2}{3}$ $\overline{\text{Fe}}$	+ 2222	—	—	—

Ein Blick auf diese vielen Zahlen zeigt nun gleich, dass die Neutralisationswärme der in Wasser löslichen Basen, Kali, Natron, Baryt und Ammoniak, von Favre und Silbermann zu hoch bestimmt worden ist, während diejenige der in Wasser unlöslichen Basen der Magnesiareihe durchgehend zu niedrig ausfällt. In der ersten Gruppe betragen die Abweichungen bis 12 Procent, in der letzten Gruppe selbst bis 20 Procent der Neutralisationswärme. Zwischen diesen anscheinend widersprechenden Phänomenen besteht doch ein gemeinschaftliches Band. Die Neutralisationswärme der Salze der Magnesiareihe ist nicht direkt bestimmt, sondern als Differenz zwischen der Neutralisationswärme der genannten Salze und der entsprechenden

Kalialze, indem die Versuche auf die Art ausgeführt wurden, dass z. B. das schwefelsaure Salz der Magnesia mit Kali im Calorimeter niedergeschlagen wurde. Die diesem Prozesse entsprechende Wärmeentwicklung ist wahrscheinlich, ebenso wie fast alle directen Bestimmungen des Quecksilbercalorimeters, zu hoch ausgefallen; wodurch dann die berechnete Neutralisationswärme zu klein werden muß, weil zufälligerweise die Neutralisationswärme des schwefelsauren Kali genauer als die übrigen Zahlen bestimmt worden ist. Die Bestimmungen der Neutralisationswärme des Bleioxyds sind, wie diejenigen der löslichen Basen, direct durch Reaction der Säure auf die Basis ausgeführt, und hier wird dann die Zahl zu hoch, wie es ebenfalls der Fall ist mit denjenigen der löslichen Oxyde.

Nach den Zahlen von Favre und Silbermann sollte durch Zersetzung der schwefelsauren Magnesia mittelst Kali eine Wärmeentwicklung von 3286° eintreten; nach meinen Versuchen ist aber die Wärmetöpfung fast Null, nämlich als Mittel aus zwei Versuchen -88° oder etwa drei pro Mille der Neutralisationswärme, während sie für jene Bestimmungen 10 Procent beträgt. Nach meinen Versuchen verändert die Temperatur der Lösungen sich nur um $0^{\circ},006$, während nach den Zahlen von F. und S. die Veränderung $0^{\circ},228$ betragen würde. Es ist demnach ganz einleuchtend, dass entweder jene Forscher eine fremde Wärmequelle in das Calorimeter gebracht haben, z. B. das durch die Hand oder auf andere Art erwärmte Zersetzungsrohr, oder, dass das Quecksilbercalorimeter einer constanten Fehlerquelle unterliegt. Die Zersetzung des Chlormagnesiums mit Kalihydrat in wässriger Lösung sollte nach Favre und Silbermann von einer Wärmeentwicklung von 4872° begleitet sein, nach meinen Versuchen dagegen mit einer Wärmeabsorption von 192° .

Entscheidend wird es aber sein, wenn ich hier mittheile, dass ich mehrere Zahlen nach ganz abweichenden Methoden bestimmt habe und stets dieselben, von denjenigen Favre und Silbermann's ganz abweichenden Werthe gefunden habe. Die Differenz der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und der Chlorwasserstoffsäure auf Natron, Kali und Ammoniak bezogen, habe ich z. B. nach drei ganz verschiedenen Methoden bestimmt; einerseits direct durch Neutralisation, zweitens durch Zersetzung der schwefelsauren Salze mittelst Chlorbarium und drittens nach der Methode der partiellen Zersetzung (Pogg. Annal. V. 138, S. 504). Die folgende Tafel enthält die Resultate nach diesen drei ganz verschiedenen Methoden mit den aus den Versuchen von Favre und Silbermann sich ergebenden Zahlen verglichen.

Methode.	Natron.	Kali.	Ammoniak.
Neutralisation.	3890 °	3784 °	3608 °
Doppelte Zersetzung.	3872	3832	3704
Partielle Zersetzung.	3852	3804	3608
Mittel.	3871 °	3807 °	3673 °
Favre und Silbermann.	1364	854	2308

Auch für die Basen der Magnesiareihe habe ich dieselbe Differenz nach zwei Methoden bestimmt, erstens durch doppelte Zersetzung des schwefelsauren Salzes mittelst Chlorbarium und zweitens nach der Methode der partiellen Zersetzung (l. c.) Ich gebe in der folgenden Tafel diese Werthe, mit denen von Favre und Silbermann bestimmten zusammengestellt.

Methode.	Magnesia.	Mangan- oxydul.	Cobalt- oxydul.	Zinkoxyd.	Kupfer- oxyd.
Doppelte Zersetzung.	3512 °	3512 °	3424 °	3608 °	3496 °
Partielle Zersetzung.	3522	3584	3588	3588	3544
Mittel.	3517 °	3548 °	3506 °	3598 °	3520 °
Favre und Silbermann.	2440	1680	2812	4296	2608

Die hier mitgetheilten Zahlen mögen genügen, um zu zeigen, wie wenig man sich auf die Angaben des Quecksilbercalorimeters verlassen kann. Selbst ganz einfache Reactionen, wie die durch die Lösung der Salze in Wasser eintretende Wärmeabsorption, kann es nicht einmal annähernd bestimmen; ich habe (Berichte II. 701) gezeigt, dass z. B. diejenige des salpetersauren Natrons, des schwefelsauren Ammoniaks und des Chlorbariums beziehungsweise um 20, 40 und 60 Procent falsch bestimmt worden sind. Das Quecksilbercalorimeter hat die Wissenschaft mit vielen ungenauen Zahlen beschwert, die es schwierig wird, wieder zu vertilgen. Es ist das Quecksilbercalorimeter, meiner Ueberzeugung nach, ganz ungeeignet zur Erreichung genauer thermochemischer Bestimmungen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1871.

179. Julius Thomsen: Einige Erwiderungen.
(Eingegangen am 1. Juli.)

1.

Hr. R. A. Mees hat in diesen Berichten IV. 196 die von mir im Streite mit Hrn. A. Naumann über das Avogadro'sche Gesetz zur Erklärung der Diffusionserscheinungen entwickelte Theorie der Moleculärbewegungen in gemischten Gasen einer näheren Erörterung unterworfen, wobei er durch eine mathematische Entwicklung zu dem Resultate gelangt, dass diese Theorie unhaltbar ist. Es ist aber in dem von Hrn. Mees geführten Beweis ein Moment übersehen, wodurch die Schlussfolgerung unrichtig wird.

In diesen Berichten III. 954 habe ich geschrieben: Ist das Gas ein Gemisch von verschiedenen Gasen, deren Molecüle vor dem Mischen eine ungleich grosse lebendige Kraft besitzen, nach dem Mischen aber gleich grosse lebendige Kraft erhalten, und ist ferner die Temperatur der Gase gleich derjenigen der Wand, dann findet doch fortwährend eine Aenderung der lebendigen Kraft der Molecüle statt. In Berührung mit der Wand empfängt jedes Molecül diejenige lebendige Kraft, welche es vor dem Mischen besass, denn die Temperatur hat sich beim Mischen nicht geändert und ist derjenigen der Wand gleich; in Berührung mit dieser nimmt das Molecül die Temperatur der Wand an, d. h. es empfängt seine ursprüngliche Geschwindigkeit oder lebendige Kraft wieder. Durch die Reaction der ungleichen Molecüle der beiden Gase gleicht sich wieder die ungleiche lebendige Kraft aus, so dass die Molecüle im Innern des Raumes gleich grosse lebendige Kraft besitzen, in Berührung mit der Wand dagegen diejenige der ungemischten Gase. Diese Reactionen gehen selbstverständlich vor sich ohne irgend eine Aenderung der lebendigen Kraft des ganzen Gasvolumens.“

Hr. Mees sucht nun zu beweisen, dass diese Reactionen eine Veränderung der lebendigen Kraft des ganzen Gasvolumens bewirken müssen. In seiner Entwicklung betrachtet aber Hr. Mees nur die eine Hälfte dieser Reactionen, indem er nicht die durch die Reaction der Molecüle an der Wand hervorgebrachten localen Aenderungen der lebendigen Kraft (oder Temperatur) in die Rechnung hineinzieht. An der Wand des Luftvolumens wird die mittlere lebendige Kraft der Gasmolecüle der einzelnen Gase (und nur von dieser kann beim Gasvermischen die Rede sein) derjenigen der ungemischten Gase gleich werden; die einzelnen Molecüle können aber eine verschiedene lebendige Kraft empfangen, je nachdem sie von der einen oder der andern Stelle der durch das Anstossen der Molecüle veränderten Wand zurückgeworfen werden. Die Wand ist der Träger der lebendigen Kraft, welche die Molecüle abgeben, und die empfangene

lebendige Kraft giebt sie wieder an andere Molecüle ab. Wenn man überhaupt annehmen will, dass Molecüle mit gleicher lebendiger Kraft der fortschreitenden Bewegung, aber ungleichen Geschwindigkeiten neben einander in einem Gasgemische bestehen können, muss auch die von mir supponirte Vertheilung der Bewegungszustände im Gasgemische möglich sein. Eine ganz andere Frage ist es aber, ob überhaupt in einem Gasgemisch Molecüle neben einander bestehen können, wenn sie nicht dieselbe Geschwindigkeit besitzen, oder mit andern Worten, ob die mechanische Gastheorie, welche nur gleiche lebendige Kraft der Molecüle verlangt, in der That auf einer realen Grundlage fusst.

2.

Hr. F. Hurter hat in diesen Berichten IV. 199 sich über die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des Chlorwasserstoffs mittelst Sauerstoffs bezüglich der von Hrn. Deacon benutzten Methode der Chlorbereitung ausgesprochen. In diesen Berichten III. 955 hatte ich gezeigt, dass man zur Berechnung der für den chemischen Process nützlichen Wärmeentwicklung nur die Reaction der Körper im gasförmigen Zustande betrachten darf, nicht aber die Condensationswärme des Wasserdampfes mit in die Rechnung hineinziehen; denn, da die Reaction bei etwa 300° stattfindet, ist das gebildete Wasser als Dampf zugegen, und die durch die Condensation des Wasserdampfes entwickelte Wärme kann auf den Verlauf des Processes keinen Einfluss ausüben, da die Verdichtung des Dampfes ausserhalb des Zersetzungsraumes stattfinden muss. Hierin scheint Hr. Hurter mit mir vollständig einverstanden zu sein; denn in seiner Mittheilung IV. 199 macht er die Berechnung der nützlichen Wärmeentwicklung unter dieser Voraussetzung und gelangt natürlicherweise zu demselben Resultate wie ich vorher. In der Abhandlung des Hrn. Deacon figurirt aber eine andere Zahl als nützliche Wärmeentwicklung, nämlich diejenige, welche zugleich die Condensationswärme des Wasserdampfes in sich schliesst und demnach doppelt so gross ist. Es heisst in den Chem. News 22,160: *“10679 units of heat are given out, using Favre and Silbermann's figures of 34462 units, resulting from the union of oxygen and hydrogen, less 23783. units required as the combining heat of hydrogen and chlorine. The water and nitrogen present absorb this heat and reduce the apparent temperature, but this evolution of heat is a material assistance in making up for the loss of heat in the decomposing apparatus from radiation.”* Es ist unmöglich, diese Worte anders zu verstehen, als dass die 10679 Wärmeeinheiten dem Zersetzungsapparate nützlich werden. Die Hälfte dieser Wärmemenge ist aber die Condensationswärme des Wassers, die nur ausserhalb des Zersetzungsraumes hervortreten kann, und das ist eben die

Einwendung, die ich l. c. gemacht habe, die ferner Hr. Hurter als „der Sache nach richtig“ anerkennt, deren Ursache er aber in einer fehlerhaften Uebersetzung der fraglichen Stelle des Originals im Chemischen Centralblatt sucht. Eine Vergleichung des Originals mit der Uebersetzung zeigt aber eine vollständige Uebereinstimmung, und die Ursache ist demnach nur, dass die Worte der Originalabhandlung in den Chem. News nicht die Gedanken des Verfassers exact ausdrücken.

3

Hr. H. Sainte-Claire-Deville hat im Bull. société chim. XIV. 5 meine Kritik der Angaben des Quecksilbercalorimeters (Berichte II. 701) erörtert. Anstatt aber auf die Realität der Sache einzugehen und die von mir nachgewiesenen sehr bedeutenden Fehler in den Angaben des Quecksilbercalorimeters durch directe, nach andern Methoden angestellte Versuche näher zu untersuchen, glaubt er die Sache mit den Worten: „*le calorimètre à mercure est un excellent instrument, dont on peut se servir avec une complète sécurité, pourvu que les expériences n'exigent pas un temps trop long et, par suite, un constance dans la température ambiante pas trop prolongée. Mais, en prenant certaines précautions, on peut encore à la sécurité ajouter la précision*“ zu erledigen. Worauf Hr. Deville dieses glänzende Urtheil zu stützen vermag, ist mir ganz unbekannt; er sagt, dass „er und seine Schüler dieses Instrument seit Jahren mit Vortheil benutzen“, aber die Controle dieser Versuche fehlt doch. Möchte Hr. Deville mit Rücksicht auf sein Urtheil nicht etwas zweifelhaft werden, wenn er die vielen von mir in der oben mitgetheilten zweiten Kritik der Versuche von Favre und Silbermann nachgewiesenen Fehler betrachtet? Die Anzahl der Fehler und die Grösse der Abweichungen sind gar zu bedeutend, als dass man sie mit einem Veto schlechthin abweisen kann. Wenn Hr. Deville der Meinung sein sollte, dass wohl die älteren, mit diesem Calorimeter gewonnenen Resultate fehlerhaft sein konnten, die neueren von ihm und seinen Schülern gewonnenen aber genau, dann muss ich dazu bemerken, dass auch die neueren Versuche mit dem Quecksilbercalorimeter ähnliche Fehler zeigen, wie die von Favre und Silbermann gemachten Bestimmungen. So ist nach Troost und Hautefeuille (Bull. soc. chim. XIII. 217) die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des Chlorsiliciums mit Wasser pro Molekül 81650°, während ich (Pogg. Ann. 189, S. 205) nur 69240° für denselben Process gefunden habe. Die Abweichung beträgt hier wiederum 12 Procent, und die Zahl des Quecksilbercalorimeters fällt zu hoch aus, so dass hier sowohl die Grösse als die Art des Fehlers vollkommen mit den Abweichungen übereinstimmen, welche ich für viele der von Favre und Silbermann gemachten directen Bestimmungen nachgewiesen habe. Trotz der Versicherungen des Hrn. De-

ville bin ich doch der Meinung, dass das Quecksilbercalorimeter für genaue thermochemische Bestimmungen ganz unzureichend ist.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1871.

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

(Eingegangen am 24. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichehaus.)

Siebenter Theil.

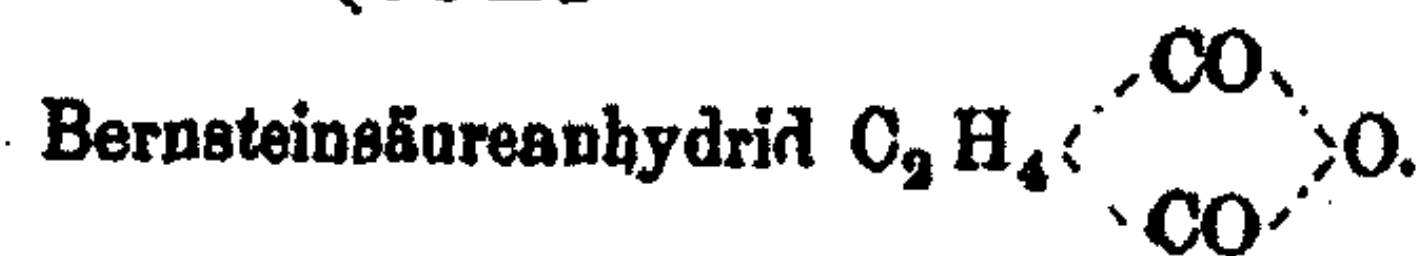
Ueber die Monochloride der zweiatomigen und zweibasischen Säuren.

Den zweiatomigen und zweibasischen Säuren $C_n H_{2n} \begin{matrix} \diagup COHO \\ \diagdown COHO \end{matrix}$ können der Theorie nach zwei Chloride entsprechen, je nachdem man ein oder zwei Hydroxyle (HO) durch Chlor ersetzt.



Man kennt mehrere Bichloride, besonders das Bernsteinsäurechlorid $C_2 H_4 \begin{matrix} \diagup COCl \\ \diagdown COCl \end{matrix}$. Die Monochloride oder Hydroxy-

chloride $C_2 H_4 \begin{matrix} \diagup COCl \\ \diagdown COHO \end{matrix}$ sind unbekannt, und es ist wenig Hoffnung vorhanden, dass es gelingen wird dieselben darzustellen, denn dieselben Gründe, welche sich der Existenz der Chloride der zweiatomigen und einbasischen Säuren entgegenstellen, wie dies der Fall für die Glycolsäure ist, lassen auch die Existenz dieser Körper nicht zu; die Chloridgruppe Cl reagirt auf die Säuregruppe CO.HO oder auf die Alkoholgruppe CH₂.HO, CH.HO oder C.HO und unter HCl Ausscheidung bildet sich das entsprechende Anhydrid. So erhält man in der That aus Bernsteinsäure unter Bedingungen, bei welchen man Monochlorid erhalten sollte, d. h. wenn man ein Molecül $C_2 H_4 \begin{matrix} \diagup COHO \\ \diagdown COHO \end{matrix}$ auf ein Molecül Phosphorpentachlorid wirken lässt,



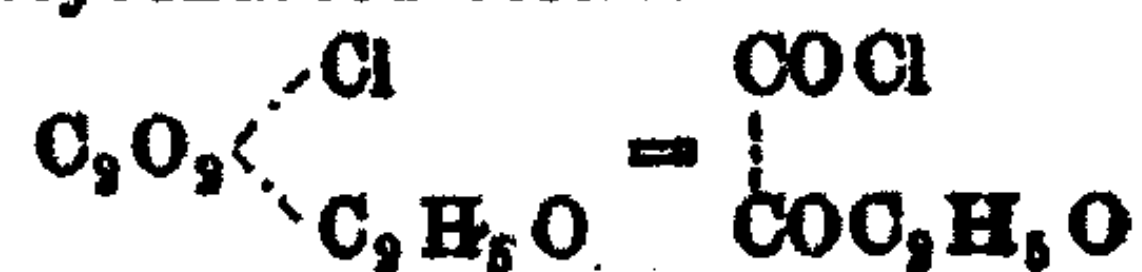
Diese Hydroxychloride können durch ihre Aether- oder Alkoholderivate ersetzt werden, denn die Säurechloride sind ohne Einwirkung auf die Oxyde der Alkoholradicale.

Nichts hindert die gleichzeitige Existenz der Gruppe COCl und der Gruppen CO C_n H_{2n+1} O oder CH₂ . C_n H_{2n+1} O etc. in demselben Molecül.

Ich habe vor einiger Zeit das Aethyloxy - Glycolsäurechlorid $C_2H_5O \begin{matrix} \diagup \\ \text{Cl} \\ \diagdown \end{matrix} C_2H_5O$ beschrieben;*) ich will heute von den analogen Derivaten der zweibasischen Säuren sprechen.

Diese Körper entstehen bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids oder des Phosphoroxychlorids auf die Salze der Monoätherderivate der zweibasischen Säuren. Ich habe auf diese Weise Aetheroxalsäurechlorid $C_2O_2 \begin{matrix} \diagup \\ \text{Cl} \\ \diagdown \end{matrix} C_2H_5O$ und Aether-Bernsteinsäurechlorid $C_2H_4C_2O_2 \begin{matrix} \diagup \\ \text{Cl} \\ \diagdown \end{matrix} C_2H_5O$ dargestellt. Man wird letzteren Körper ohne Zweifel leichter erhalten, wenn man dreifach Chlorphosphor auf die freie Aetherbernsteinsäure wirken lässt; da ich bis jetzt diesen Körper, dessen Darstellung ziemlich lange Zeit verlangt, noch nicht zu meiner Verfügung hatte, so habe ich diese Reaction noch nicht anführen können.

Ich will heute nur das Aetheroxalsäurechlorid oder das Aethyloxy-Oxalylchlorid beschreiben.



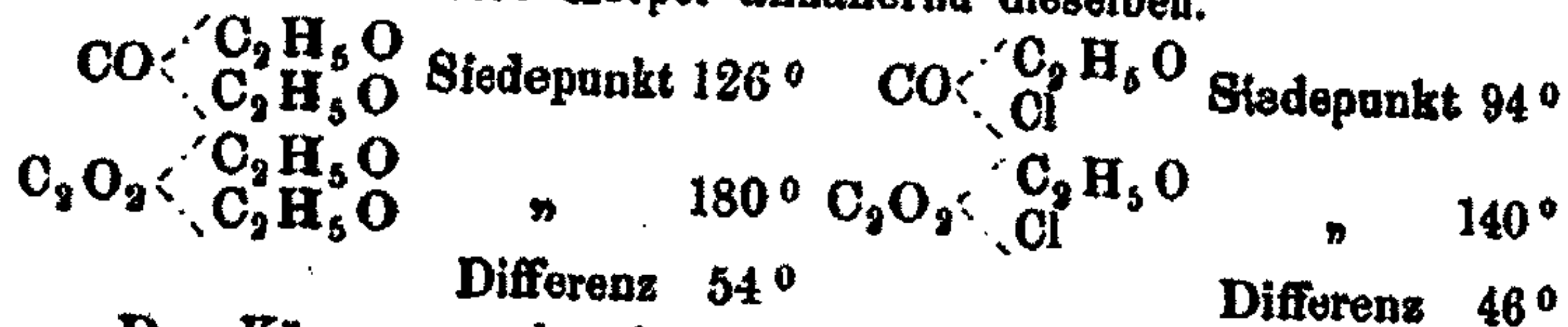
Man erhält diesen Körper,**) wie ich schon oben gesagt habe, bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ätheroxalsaures Kalium, welches man trocken anwenden muss.

Man übergießt letzteres in einer kleinen Retorte, welche mit einem Kühler verbunden ist, mit $POCl_3$, von welchem man zweckmässig einen geringen Ueberschuss anwendet, weil das ätheroxalsaure Kalium fast immer etwas oxalsaures Kalium enthält. Die Reaction ist energisch; man schüttelt von Zeit zu Zeit das Gemenge, welches vollständig trocken bleibt, um. Um das gebildete Product zu erhalten, erhitzt man die Retorte im Oelbad; der grösste Theil der Flüssigkeit destillirt von $125-140^\circ$ über und nur am Ende steigt das Thermometer höher. Nach einigen Rectificationen ist das Product genügend rein. Der Körper ist, wie man sieht, leicht darzustellen, die einzige Schwierigkeit ist die Darstellung des ätheroxalsauren Kaliums, und es wäre zu wünschen, ein ergiebigeres Verfahren als das bisher angewendete, d. h. die Reaction der alkoholischen Kalilauge auf Oxalsäureäther, zu besitzen. Die Ausbeute bei dieser Operation ist ziemlich gering. Das Aethyloxy-Oxalylchlorid besitzt die gewöhnlichen Eigenschaften der Säurechloride.

*) Diese Berichte II. S. 276.

***) Die Existenz dieses Körpers lässt mich hoffen, dass es möglich sei, das Oxalsäuredichlorid $C_2O_2Cl_2$ und das Ameisensäurechlorid $COHCl$ zu erhalten. Vorläufige Versuche lassen mich die Existenz des letzteren annehmen; es ist dies eine sehr flüchtige Flüssigkeit, welche sehr unbeständig ist und sich in CO und HCl zerlegt.

Es ist eine farblose, klare, bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch, seine Dichte bei 16° ist 1,2160. Der Körper siedet bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung bei 140°; es ist dies ungefähr der Siedepunkt, welchen die Theorie ergibt; zwischen diesem Produkt und dem Chlorkohlensäureäther bestehen dieselben Unterschiede, wie zwischen dem Oxalsäure- und Kohlensäureäther; die Siedepunktunterschiede sind für diese Körper annähernd dieselben.



Der Körper raucht ziemlich stark an der Luft und verwandelt sich nach einiger Zeit in eine feste, krystallinische Masse von freier Oxalsäure. Er sinkt im Wasser unter, verschwindet aber, indem er sich in einigen Augenblicken zersetzt.

Die Substanz wirkt augenblicklich auf Alkohol und erzeugt damit oxalsaures Aethyl.

Die Reaction auf Ammoniak und die Amine ist sehr heftig; mit Ammoniak in alkoholischer Lösung erhält man oxaminsaures Aethyl $\text{C}_2\text{O}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{H}_2\text{N} \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$, mit Anilin phenyloxaminsaures Aethyl

$\text{C}_2\text{O}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HN} \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$ welches ein festes krystallinisches Produkt ist, auf das ich später zurückkommen werde.

Die Chlorbestimmung dieses Körpers wurde ausgeführt, indem man denselben durch eine mit Salpetersäure stark angesäuerte Silbernitratlösung zersetzte; die Salpetersäure hatte den Zweck, das sich bildende oxalsaure Silber aufzulösen.

Es wurden dabei folgende Zahlen erhalten:

I.	0,3300	Substanz gaben	0,3448	AgCl	und	0,0055	Ag
II.	0,4566	"	"	0,4605	AgCl	"	0,0071
III.	0,3420	"	"	0,3580	AgCl	"	0,0010

	Theorie		gefunden		
			I.	II.	III.
C_4	= 48				
H_5	= 5				
O_3	= 48				
Cl	= 35,5	26,8,00	26,39	25,50	25,96.

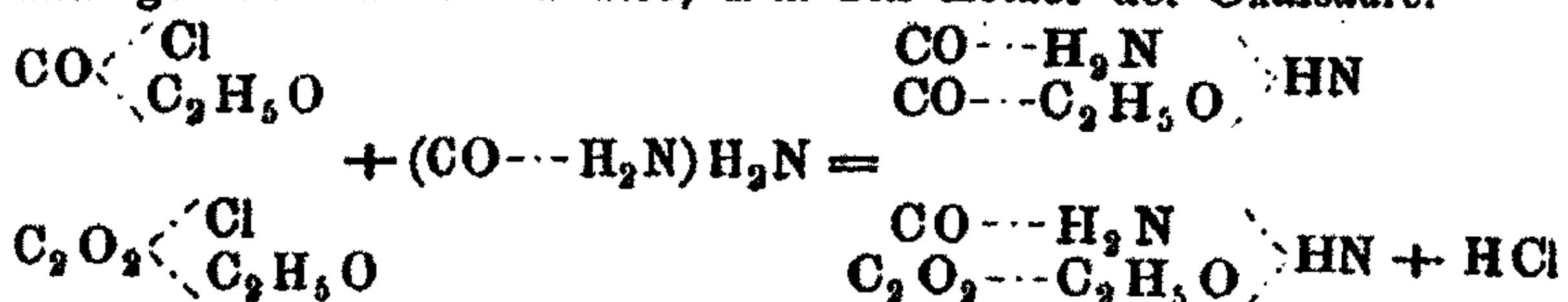
Die Dampfdichte wurde mit dem sehr bequemen Apparat von Hofmann im Anilindampf bei 185° bestimmt; man fand $d = 4,68$, die berechnete Dichte ist 4,71.*)

*) Die Dampfdichte des Phosphoroxchlorids ist = 5,804, sein spec. Gewicht bei 16° ist = 1,6518, das des Aetheroxalsäurechlorids = 1,2150, POCl_3 enthält 69,8 Chlor; einige Analysen der von 180 - 185° siedenden Produkte zeigen, dass dieselben Chlor enthalten; so wurden in einem Falle 80°,5, im anderen 80,9 pCt. Cl erhalten; $\text{C}_2\text{O}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$ verlangt 26,8,00 Chlor.

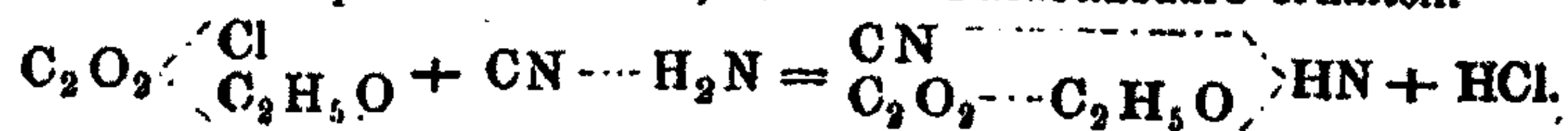
Ich glaube, dass das Aetheroxalsäurechlorid und ähnliche Produkte nicht nur der Classification wegen, in der sie eine Lücke ausfüllen, interessant sind, sondern auch weil sie, wie ich glaube, mit Vortheil zu synthetischen Reactionen anwendbar sein werden. Möge es mir erlaubt sein schon jetzt einige Reactionen anzuführen, welche, wie ich hoffe, mir die gewünschten Produkte liefern werden. Ich hoffe zuerst mit $C_2O_2 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{smallmatrix}$ die Synthese der Oxalsäureabkömmlinge der Harnsäuregruppe auszuführen.

Bei der Einwirkung von Harnstoff auf Chlorkohlensäureäther $CO \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{smallmatrix}$ entsteht Allophansäureäther. $CO \begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{smallmatrix} \text{HN}$.

Die grosse Analogie, welche zwischen diesem Körper und dem Aethyloxyoxalylchlorid besteht, lässt mich glauben, dass die Reaction dieses letzteren auf Harnstoff ein dem Allophansäureäther analoges Produkt liefern wird, d. h. den Aether der Oxalsäure.



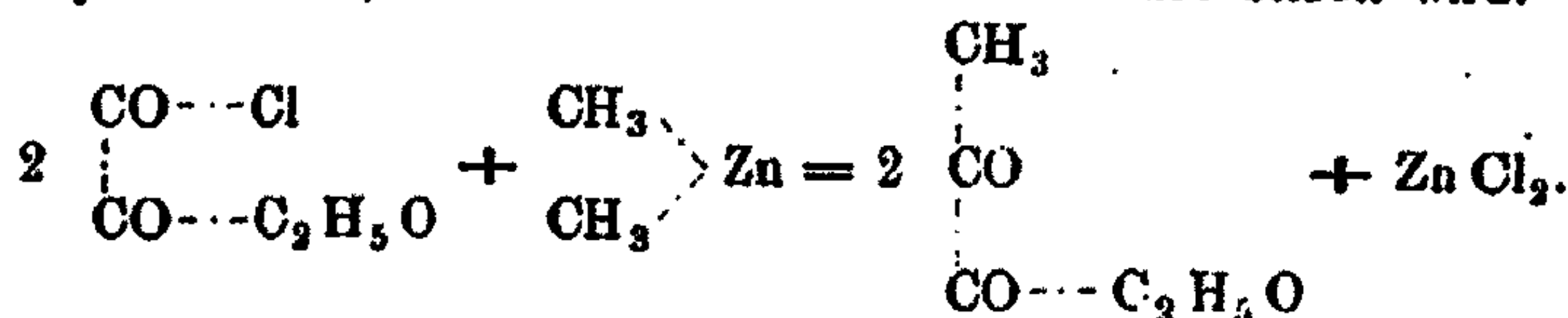
Das Cyanamid $CN \text{---} H_2N$ ist das Nitril des Harnstoffs, (Amid der Amidoameisensäure $(COH_2N) H_2N$). Mit dem Aethyloxyoxalylchlorid und dem Cyanamid wird man wahrscheinlich das der Oxalsäure entsprechende Nitril, d. h. die Parabansäure erhalten.



Bei der Einwirkung der organischen Zinkverbindungen



auf die Säurechloride $C_nH_{2n-1}OCl$ bilden sich unter anderem Acetone. Ich darf hoffen, dass sich bei der Einwirkung des Aethyloxyoxalylchlorids der Aether einer acetonartigen Säure, d. h. wenn man Zinkmethyl anwendet, der Aether der Brenztraubensäure bilden wird.



Diese Beispiele zeigen genügend, wie der Körper zur Darstellung neuer Produkte dienen kann.

Ich setze das Studium dieser Körper fort und hoffe baldigst die Resultate mittheilen zu können.

Loewen, 20. Juni 1871.

180. L. Henry: Ueber Propylenverbindungen.
(Vorläufige Mittheilung.)

(Ringegangen am 26. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

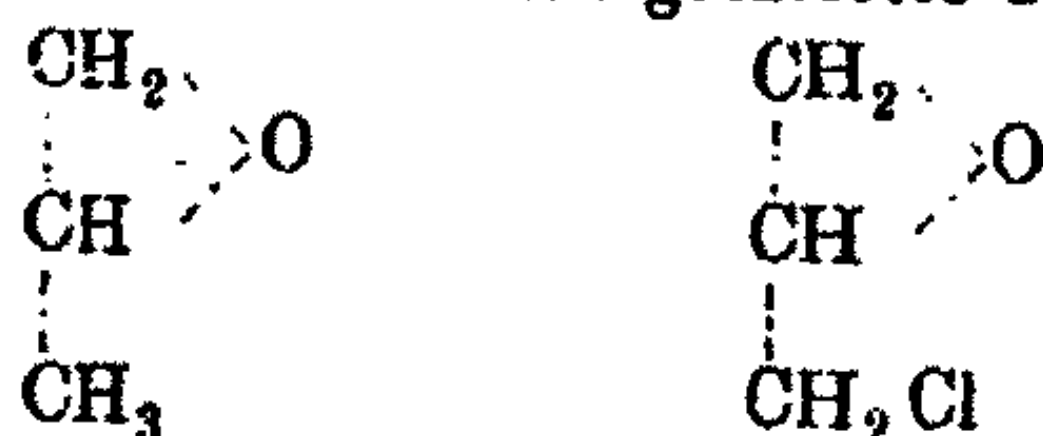
Ich habe vergangenes Jahr*) das zweifach salpetersaure Aethylenglycol $C_2H_4(NO_3)_2$ beschrieben, welches bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Glycol entsteht.

Ich habe seitdem beobachtet, dass die Aether der Glycole, d. h. die Oxyde der Radicale C_2H_2 mit Salpetersäure dieselben Produkte geben, wie mit den entsprechenden Glycolen, d. h. die zweifach salpetersauren Aether. Ich habe diese Reaction mit dem Propylenoxyd C_3H_6O und dem Amylenoxyd $C_5H_{10}O$ ausgeführt. Aethylenoxyd wird sich ohne Zweifel ebenso verhalten; da mir dieser Körper, dessen Darstellung, obgleich man ihn leicht mit Monochlorhydrin $C_2H_4 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{HO} \end{matrix}$ erhält, ziemlich lange dauert, fehlte, konnte ich die Sache nicht prüfen.

Die Einwirkung des Propylenoxyds auf Salpetersäure ist heftig; man fügt das Propylenoxyd in kleinen Portionen, nach und nach, zu rauchender, kühl gehaltener Salpetersäure, worin es sich auflöst. Giesst man die Flüssigkeit in Wasser, so scheidet sich das Propylendinitrin am Boden, in Form eines öligen, farblosen Körpers aus. Fügt man zur Salpetersäure Schwefelsäure, so scheidet sich das Produkt an der Oberfläche des Säuregemisches aus.

Ich bemerke hier, dass ich vor einiger Zeit das Chlorodinitrin des Glycerins beschrieben habe, welches man bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Epichlorhydrin erhält.

Nun ist aber das Epichlorhydrin C_3H_5ClO oder das Glyceryloxylchlorür nichts anderes als einfach gechlortes Propylenoxyd.



Man konnte daher, wie es der Versuch bestätigt hat, voraussehen, dass das Propylenoxyd sich wie Epichlorhydrin verhalten werde.

Das Propylendinitrin $C_3H_6(NO_3)_2$ ist ein dem Aethylen-dinitrin entsprechender Körper.

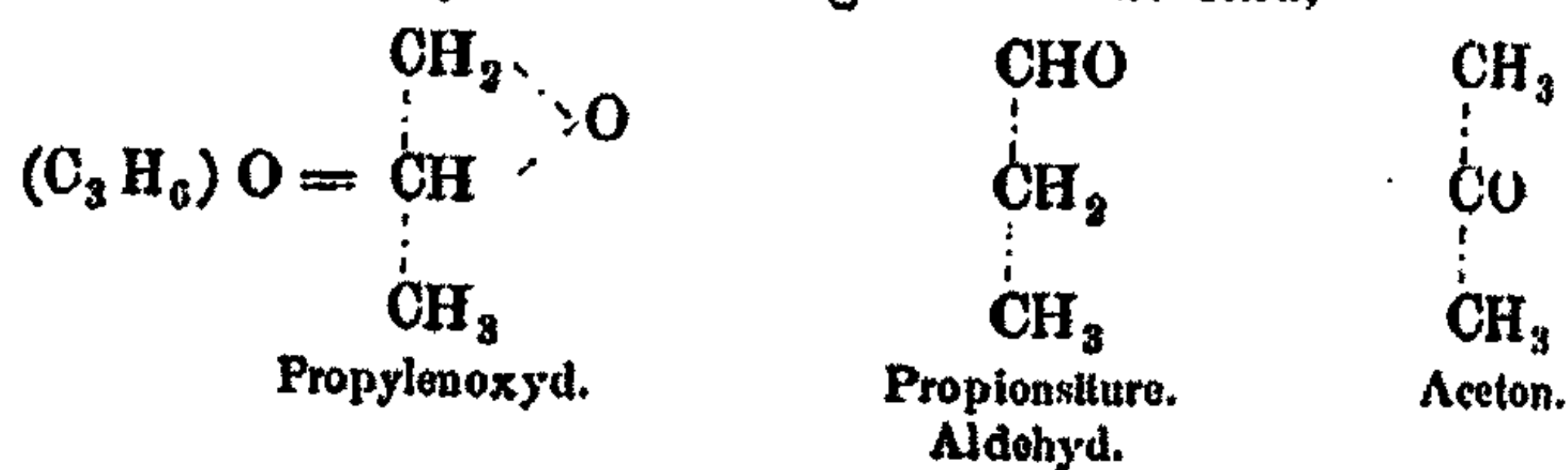
Amylenoxyd vereinigt sich ebenfalls mit Salpetersäure und liefert Amylendinitrin.

Ich werde später in einer besonderen Arbeit auf die Bi- und Mononitrene der Glycole zurückkommen. Ich bin bis jetzt durch die

*) Diese Berichte Bd. III, p. 529.

Analyse dieser Körper, welche gewisse Schwierigkeiten bietet, aufhalten.

Die Aldehyde $C_n H_{2n+1} CHO$ und die Acetone $(C_n H_{2n+1}) CO$ welche ebenfalls Oxyde zweiatomiger Radicale sind,

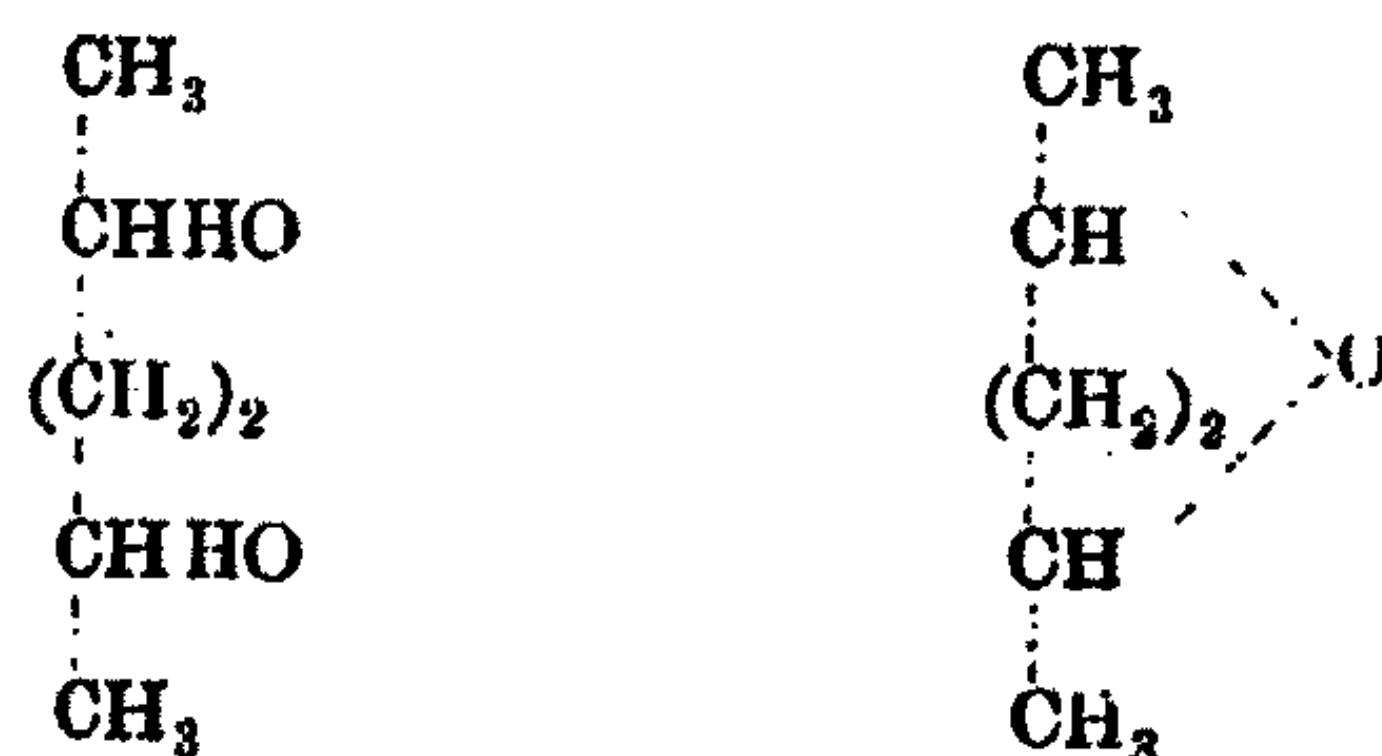


oder als solche angesehen werden können, verbinden sich nicht mit Salpetersäure und geben keine Salpetersäureäther, welche den Glycol-dinitrinen entsprechen.

Ich will bei dieser Gelegenheit bemerken, dass das Vermögen der Oxyde der zweiwerthigen Radicale $(C_n H_{2n}) O$, sich mit Säuren zu verbinden, wie es die Oxyde der Metalle thun, um so grösser zu sein scheint, als die Kohlenstoffgruppen, womit der Sauerstoff verbunden ist, mehr Wasserstoff enthalten. Dies Vermögen ist am meisten bei den den biprimären Glycolen entsprechenden Oxyden, wie das Aethylen-

oxyd $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \vdots \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$ und bei den Oxyden, welche Glycolen, die zugleich primär und secundär sind, entsprechen, wie das Propylenoxyd $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \vdots \\ \text{CH} \\ \vdots \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{O}$, ausgeprägt; diese Oxyde verbinden sich in der That mit, so zu sagen, allen Säuren ohne Ausnahme, ob Wasserstoff- ob Sauerstoffsäuren.

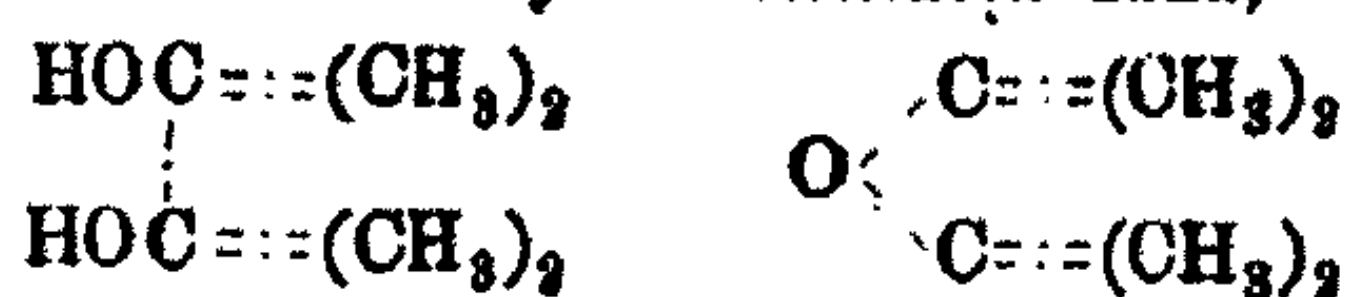
Das Hexylenpseudooxyd $C_6 H_{12} O$, *) welches dem Diallyldihydrat $C_6 H_{12} (HO)_2$, das wahrscheinlich ein biscundäres Hexylenglycol ist entspricht:



und worin der Sauerstoff an zwei CH Gruppen fixirt ist, verbindet sich noch mit Säuren, besonders mit Jodwasserstoffsäure, während das

*) J. Kyll, Zeitschrift f. Ch. VII. 1871 p. 36. Dieser Körper ist identisch mit demjenigen, welchen Wurtz unter anderen Produkten bei der Einwirkung von $\text{Ag}_2 \text{O}$ auf Zweifach-Jodwasserstoff-Diallyl erhielt.

isomere Pinacolin ($C_6H_{12}O$), welches das Oxyd des Pinacons ist, das man als ein bitertiäres Glycol betrachten kann,



und worin O an C_2 fixirt ist, ganz die Eigenschaft, sich mit Säuren zu verbinden, verloren hat, wie das schon genügend durch seine Darstellung, Einwirkung von HCl oder H_2SO_4 auf Pinakon, sichtbar wird.

Die Aldehyde $\text{CH}::\text{O}$, welche den Sauerstoff mit CH verbunden enthalten, C_nH_{2n+1} , vereinigen sich weder mit den Wasserstoffsäuren, noch mit Salpetersäure, aber sie verbinden sich mit den Säurechloriden, z. B. mit Chloracetyl und Essigsäureanhydrid.

Was nun die Acetone betrifft, welche O mit C verbunden enthalten, so verbinden sie sich weder mit Säuren noch mit Säurechloriden.

Von allen Glycolen ist das Aethylenglycol oder das Glycol *par excellence* am meisten untersucht worden. Es ist der Typus der biprimären Glycole.

Das Studium des Propylenglycols hat noch viele Lücken. Dieser Körper ist das erste primäre-secundäre Glycol, und man kann es als Typus dieser Klasse betrachten.

Da die Untersuchung dieser Körper interessante Isomeriefälle darbietet, habe ich das Studium derselben mit Hrn. Daniel Henninger unternommen.

Wir wollen hier schon einige Thatsachen anführen, welche wir bis jetzt beobachtet haben.

Phosphorsäureanhydrid verwandelt Propylenmonochlorhydrin*) in ein Gemenge von Chlorallyl und gechlortem Propylen.

Die beiden Propylenchlorobromüre $\text{CH}_3::\text{CHCl}::\text{CH}_2\text{Br}$ und $\text{CH}_3::\text{CHBr}::\text{CH}_2\text{Cl}$ sind in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften identisch.

Wir haben auch verschiedene Salze von Propylensulfosäuren dargestellt, so durch die Einwirkung von neutralem Kaliumsulfit auf Propylenmonochlorhydrin, durch die Verbindung von Allylalkohol mit Kaliumbisulfid etc.

Alkoholisches Ammoniak reagirt auf Propylenmonochlorhydrin und erzeugt dabei Produkte, welche denjenigen analog sind, welche man mit Aethylenchlorhydrin erhält.

Brom verbindet sich mit Propylenoxyd und Propylenmonochlor-

*) Das Propylenmonochlorhydrin wurde nach dem Verfahren von Oppenheim, d. h. durch die Einwirkung von H_2SO_4 auf Chlorallyl und Destillation mit H_2O dargestellt. Das Chlorallyl wurde aus Allylalkohol und HCl erhalten.

hydrin augenblicklich unter Mitwirkung der Sonnenstrahlen, langsam bei gewöhnlichem Tageslicht, ohne dass sich dabei HBr entwickelt.

Wir werden später ausführlicher auf diese Reactionen zurückkommen.

Loeven, 21. Juni 1871.

181. **A. W. Hofmann: Ueber das primäre und secundäre Phosphin der Methylreihe.**

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium I XXXII; vorgetragen vom Verf.)

Angesichts der einfachen und glatten Reaction, durch welche, wie der Gesellschaft bereits bekannt ist,*) der Phosphorwasserstoff in Aethylphosphin und Diäthylphosphin übergeht, musste es wünschenswerth erscheinen, den Process, welcher die Glieder der Aethylreihe so leicht und in so reichlicher Menge geliefert hatte, auch in anderen Reihen zu erproben.

Mit solchen Versuchen habe ich mich denn auch in den letzten Wochen mehrfach beschäftigt, und es darf schon hier erwähnt werden, dass sich das neue Verfahren in sämtlichen homologen Reihen, welche bis jetzt in den Kreis der Untersuchung gezogen worden sind, in willkommenster Weise bewährt hat. Die Alkoholphosphine lassen sich in der That durch die Einwirkung des nascenten Phosphorwasserstoffs auf die Alkoholjodide ebenso schnell und reichlich erhalten, wie die correspondirenden Amine, während andererseits Trennung und Reindarstellung der Phosphorbasen ungleich weniger Zeit und Mühe in Anspruch nehmen, als die entsprechenden Arbeiten in der Stickstoffreihe.

Unter den zahlreichen Verbindungen, welche mit der Entdeckung des Aethyl- und Diäthylphosphins in Sicht treten, sind es zunächst die Methylkörper gewesen, welche mein Interesse gefesselt haben; ihr Studium schien schon deshalb vor dem aller übrigen anziehend, weil sie dem Phosphorwasserstoff am nächsten stehen.

Phosphoniumjodid, Jodmethyl und Zinkoxyd wirken mit dem erwarteten Erfolge auf einander. Die Verhältnisse, welche für die Aethylbasen als zweckmässig erkannt wurden, nämlich 2 Mol. Jodphosphonium, 2 Mol. Alkoholjodid und 1 Mol. Zinkweiss, gelten auch für die Methylreihe.

Da es sich darum handelte, möglichst schnell grössere Mengen der neuen Verbindungen zu gewinnen, so erhielten die Digestionsröhren ziemlich starke Beschickungen. In der Regel wurden Röhren von 100—150° Cubikcent. Inhalt angewendet, in denen man 70—80 Grm.

*) Hofmann, diese Berichte IV., 480.

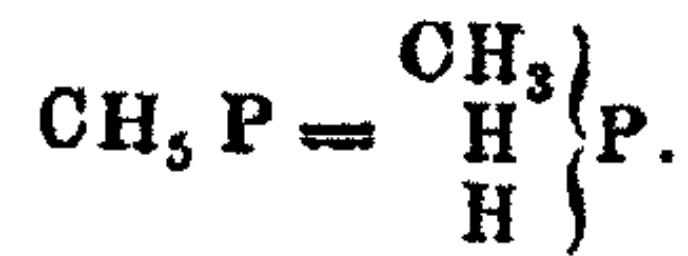
der auf einander wirkenden Agentien ohne Gefahr digeriren kann. Ueber diese Verhältnisse hinauszugehen, ist nicht rathlich. Beim Einbringen wird auch diesmal wieder das Jodphosphonium von dem Jodmethyl durch die Zinkweisschicht getrennt, welche man überdies mittelst eines Glasstabes etwas scharf eindrückt, damit das einsickernde Jodmethyl nur langsam das Jodphosphonium erreicht, auf welches es in Gegenwart von Zinkoxyd, schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig einwirkt. So gewinnt man hinreichende Zeit, die Röhre ausziehen und zuzuschmelzen. Vor dem Erhitzen müssen die Röhren stark geschüttelt werden, damit eine möglichst vollständige Mischung der drei Substanzen stattfindet. Was die Digestion selbst anlangt, so habe ich mich zum Oefteren begnügt, bei der Temperatur des siedenden Wassers zu arbeiten; nach sechs- bis achtstündigem Erhitzen im Wasserbade ist die Umwandlung beendigt. Erhitzt man im Luftbade auf 150° , so bedarf es nicht mehr als etwa vier Stunden um die Reaction zu vollenden. Die erkalteten Röhren öffnen sich beim Aufschmelzen mit mehr oder weniger starker Detonation und die Gegenwart einer kleinen Menge unverbrauchten Phosphoniumjodids oder das Entweichen seiner Bestandtheile, zumal des Phosphorwasserstoffs, bekundet alsbald, dass sich neben dem Monomethylphosphin auch höher methyirte Basen gebildet haben. Der Versuch hat indessen gezeigt, dass auch hier, gerade so wie in der Aethylreihe, ausschliesslich das erste und zweite Phosphin auftreten.

Das Reactionsproduct, die beiden Phosphine in Verbindung mit Jodzink enthaltend, ist eine feste Krystallmasse, welche man mit einem am Ende umgebogenen Drahte in einem Stück aus den Digestionsröhren herausziehen kann. Die weitere Behandlung desselben erfolgt nun ungefähr so, wie ich dies bei der Beschreibung der Aethylkörper angegeben habe. Etwa 500 Grm. des Reactionsproductes befinden sich in einem Ballon, dessen dreifach durchbohrter Kork in der mittleren Oeffnung ein Tropfrohr mit Hahn und Kugelaufsatz trägt. Durch die zweite Oeffnung tritt ein Strom trocknen Wasserstoffs ein, mittelst der dritten steht der Ballon in Verbindung zunächst mit einer leeren Flasche zur Aufnahme überdestillirenden Wassers, dann mit einer kalkgefüllten Trockenröhre, endlich mit einer Spirale, deren Temperatur durch Eis und Chlorcalcium auf -25° herabgestimmt ist und deren unteres Ende in den Tubulus eines Siedekolbens einmündet, welche in eine ähnliche Kältemischung taucht. Die Röhre des Siedekolbens ist andererseits verbunden mit einem Cylinder, der um der Temperaturenniedrigung durch Druck zu Hülfe zu kommen, eine Quecksilbersäule von etwa 6 Centimeter Höhe enthält, dann folgt wieder eine leere Flasche und schliesslich eine Flasche mit concentrirtester Jodwasserstoffsäure. Nachdem der ganze Apparat mit Wasserstoff gefüllt ist, lässt man Wasser auf das

Reactionsproduct fließen. Interessant ist es, zu beobachten, mit welcher Heftigkeit das Wasser auf die Mischung der beiden Phosphinsalze einwirkt; das eintropfende Wasser zischt, als ob es mit einer heißen Fläche in Berührung käme, und die frei gewordene Methylbase entweicht unter Aufbrausen. Das zuerst entwickelte Gas verdichtet sich nicht; es enthält in Folge der Gegenwart einer kleinen Menge von Jodphosphonium in dem Reactionsproduct etwas Phosphorwasserstoff, welcher selbst den in dem Apparate herrschenden Bedingungen der Temperatur und des Druckes Trotz bietet. Aber schon nach einigen Augenblicken beginnt die Entwicklung von reinem Methylphosphin, welches, durch die Kalksäule getrocknet, sich alsbald in dem abgekühlten Siedekolben zu einer farblosen durchsichtigen Flüssigkeit verdichtet. Wenn durch Zufluss von Wasser kein Gas mehr entwickelt wird, erhitzt man, um die letzten Spuren auszutreiben, die Mischung, bis sich die ganze Krystallmasse gelöst hat. Hierbei kann es vorkommen, dass momentan nochmals eine stürmische Entwicklung eintritt, das Gas geht aber nicht verloren, da es von der Jodwasserstoffsäure vollkommen verschluckt wird. Das verdichtete Methylphosphin lässt sich nur in zugeschmolzenen Röhren aufbewahren; zweckmäßiger sammelt man das Gas in concentrirter Jodwasserstoffsäure und hat es alsdann in der Form von Methylphosphoniumjodid in jedem Augenblick zur Verfügung, oder aber man lässt es aus dem Siedekolben in stark gekühlten Aether treten, in dem es ausserordentlich löslich ist, und verwendet alsdann diese ätherische Lösung zu den Versuchen, welche man mit dem Körper anzustellen beabsichtigt.

Lässt man die Flüssigkeit nach dem Austreiben des Methylphosphins erkalten, so erstarrt sie zu einer Masse prachtvoller, oft zoll langer, blendend weisser Krystallnadeln, einer Doppelverbindung des Dimethylphosphoniumjodids mit Jodzink. Die Krystalle verändern sich beim Umkrystallisiren, weshalb ihre Analyse bis jetzt unterblieben ist. Die Abscheidung des Dimethylphosphins erfolgt mittelst Natronlauge; zu seiner Condensation dient der bereits beschriebene Apparat; nur bedarf man, da die dimethylirte Base bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, keiner Kältemischung mehr; Eiswasser ist vollkommen ausreichend. Die Luft ist während der ganzen Operation auf das Sorgfältigste auszuschließen, da sich das Methylphosphin in Berührung mit derselben augenblicklich entzündet. Das Dimethylphosphin scheidet sich beim Einfließen der Natronlauge als Schicht auf der Flüssigkeit, in welcher das gefällte Zinkoxyd suspendirt ist; sobald sich letzteres aufgelöst hat und die Flüssigkeit die Temperatur des siedenden Wasser angenommen hat, ist alles Dimethylphosphin übergegangen.

Methylphosphin.



Das Methylphosphin ist ein farblos durchsichtiges Gas von furchtbarem Geruch, welcher dem des Aethylphosphins ähnlich, aber wo möglich noch bewältigender ist. Sowohl durch Abkühlung als auch durch Druck lässt es sich zu einer farblosen, auf Wasser schwimmenden Flüssigkeit verdichten, welche unter einem Drucke von 0^m,7585, vom Platin aus, bei — 14° siedet. Der Versuch wurde mit 60 bis 70 Grammen der in einer einzigen Operation verdichteten Flüssigkeit angestellt, welche bis zum letzten Tropfen den angegebenen Siedepunkt zeigte. Um das Verhalten des Methylphosphins bei wachsendem Druck zu studiren, habe ich mich des schönen von Gustav Magnus construirten Compressionsapparates bedient. Bei 0° waren 1 $\frac{3}{4}$ Atmosphären hinreichend, die Verflüssigung zu beginnen; unter einem Druck von 2 $\frac{1}{2}$ Atmosphären war das Gas vollkommen in Flüssigkeit verwandelt, wodurch zugleich seine Reinheit ausser Zweifel gestellt war. Bei 10° begann und vollendete sich die Verflüssigung unter einem Druck beziehungsweise von 2 $\frac{1}{2}$ und 4 Atmosphären; bei 20° endlich unter einem Druck von 4 und 4 $\frac{1}{2}$ Atmosphären. Das Volumgewicht des Methylphosphingases wurde in der Weise bestimmt, dass man eine in einem Glasröhrchen gewogene Menge des Jodhydrats in einer quecksilbergefüllten, graduirten Glasglocke aufsteigen liess, und alsdann das Gas durch Einbringung von etwas starker Natronlauge in Freiheit setzte. Durch Beobachtung des entwickelten Gasvolums waren die Daten für die Volumgewichtsbestimmung gegeben. Auf diese Weise wurde das Volumgewicht des Methylphosphins zu 24,35 gefunden; das theoretische Volumgewicht ist 24.

Das Methylphosphin ist in Wasser so gut wie unlöslich; ist das Wasser lufthaltig, so verschwindet ein Theil des Gases, aber nur in Folge von Oxydation, welche an der Bildung weisser Nebel erkenntlich ist. Befindet sich das Methylphosphingas über Wasser, in welches von Aussen Luft eindringen kann, so verschwindet das Gas nach und nach fast vollständig. In Alkohol ist das Gas ziemlich löslich, schon bei mittlerer Temperatur, zumal aber bei Temperaturen, welche der Verflüssigungstemperatur nahe liegen; bei 0° absorbirt 1 Volum Alkohol von 95 p. C. nicht weniger als 20 Volume desselben; Aether bei gewöhnlicher Temperatur löst nur äusserst geringe Mengen des Gases, die Lösekraft wächst aber sehr schnell mit abnehmender Temperatur. Bei 0° lösen sich 70 Volume Methylphosphingas in 1 Volum Aether auf.

Das Methylphosphin hat eine grosse Anziehung für den Sauerstoff; mischt man das Gas mit Luft, so bilden sich alsbald weisse Dämpfe, aber eine Verpuffung findet bei gewöhnlicher Temperatur

nicht statt. Will man für irgend welchen Zweck des Versuches das Gas im Zustande der Reinheit erhalten, so muss man dasselbe so lange aus dem Entwicklungsapparat entweichen lassen, als sich in einer über Quecksilber aufgesammelten Probe noch weisse Dämpfe erzeugen. Ueber die Natur der durch Oxydation aus dem Methylphosphin entstehenden Verbindung dürfte, wenn man sich des Verhaltens des Trimethylphosphins erinnert, kaum ein Zweifel obwalten; das Product ist indessen bis jetzt nicht näher untersucht worden. An der Luft entzündet sich das Methylphosphingas schon bei gelinder Erwärmung. Ein glimmender Holzspahn, selbst ein bis zur dunkelsten, kaum sichtbaren Rothgluth erhitzter Glasstab kann die Entzündung bewirken. Dagegen lässt sich das Gas ohne Veränderung durch siedendes Wasser leiten. In Berührung mit Chlor, Brom und Salpetersäure andererseits verbrennt es mit lebhafter Flamme.

Das Methylphosphin bildet mit den Säuren eine Reihe wohl charakterisirter Salze, welche alle die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzen, vom Wasser zersetzt zu werden; auf dieser Eigenschaft beruht, wie schon bemerkt, die Reindarstellung des Körpers. Die Salze bleichen Pflanzenfarben, wie Chlor; dass nicht der Base, sondern den Salzen die Bleichkraft zukommt, erkennt man leicht, wenn man ein Paar Krystalle eines Salzes in einen Cylinder wirft, in dessen oberem Theile sich ein mit Wasser und ein mit Säure befeuchteter Lackmustrreifen befinden. Giesst man nun etwas Wasser in den Cylinder, so bleicht das in Freiheit gesetzte Methylphosphingas alsbald den säuregetränkten Streifen, während der wasserbenetzte unverändert bleibt.

Von den Salzen habe ich bis jetzt nur zwei etwas genauer untersucht, das Chlorhydrat und das Jodhydrat.

Chlorhydrat. Leitet man einen Strom Methylphosphingas selbst in die stärkste rauchende Salzsäure, so wird das Gas vollkommen verschluckt, allein es scheiden sich keine Krystalle ab. Bringt man aber die beiden Gase zusammen, so verdichten sie sich alsbald zu schönen, wohlausgebildeten, vierseitigen Blättchen. In gewissen Reactionen mit organischen Chloriden, die sich im Aether vollziehen, und über welche ich der Gesellschaft später berichten werde, scheidet sich das Salz in prachtvollen, vierseitigen Tafeln aus, welche oft 1 Centimeter im Durchmesser besitzen. Das Salz ist so flüchtig, dass es selbst mit den Aetherdämpfen sich verflüchtigt. Die Analyse wurde nach dem Verfahren ausgeführt, welches man in Vorlesungen für die Demonstration der Zusammensetzung des Salmiaks anzuwenden pflegt. Indem man gleiche Volume Methylphosphingas und Salzsäuregas über Quecksilber zusammentreten liess, verschwanden beide Gase vollständig unter Bildung eines weissen Krystallanflugs. Das Salz enthält also



Die Lösung des Chlorhydrats in concentrirter Chlorwasserstoff-

säure liefert mit Platinchlorid ein schön krystallisirtes orangerothes Platinsalz.

Jodhydrat. Am leichtesten von allen Salzen der Base zu gewinnen; es scheidet sich in massigen Krystallen aus, wenn ein Strom von Methylphosphingas in concentrirteste Jodwasserstoffsäure geleitet wird. Versetzt man die Lösung des Gases in einer etwas weniger concentrirten Jodwasserstoffsäure mit Aether, so geseht die ganze Flüssigkeit zu einem Brei irisirender Blättchen. Das Salz lässt sich durch Waschen mit Aether, Pressen und Sublimation in einem trockenen Wasserstoffstrom mit Leichtigkeit im Zustande der Reinheit erhalten. Die Analyse führte zu der Formel

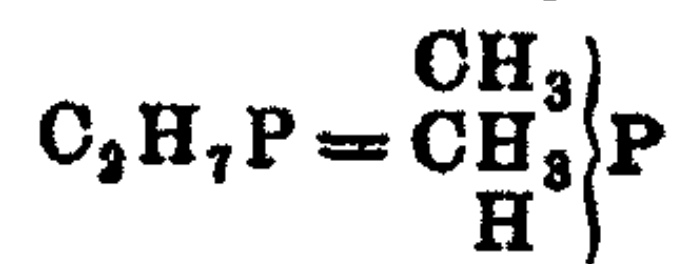


Das Sulfat habe ich im starren Zustande bis jetzt nicht gesehen. Es bildet sich aber leicht, wenn man Methylphosphin mit concentrirter Schwefelsäure zusammenbringt; das Gas wird, ohne dass die Schwefelsäure sich schwärzt, absorbirt. Auf Wasserzusatz entwickelt sich das Gas wieder. Das Sulfit ist eine weisse, nicht krystallinische Masse, welches man erhält, wenn man Methylphosphingas und gasförmige schweflige Säure über Quecksilber zusammentreten lässt.

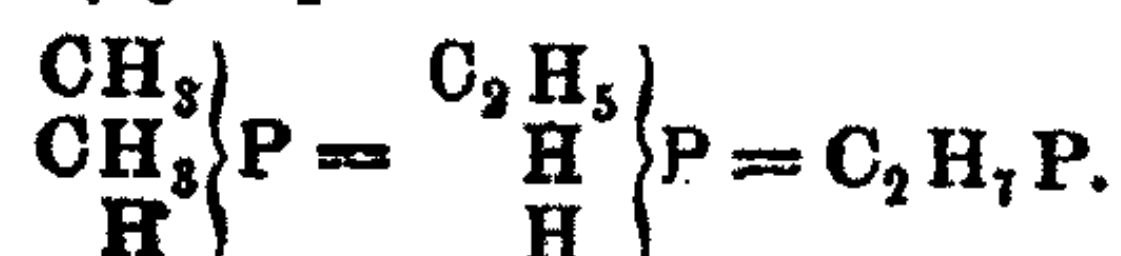
Mit Kohlensäure und Schwefelwasserstoff lässt sich das Methylphosphingas mischen, ohne dass eine Verdichtung eintritt.

Mit Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlensäureäther in Berührung gebracht, giebt das Methylphosphin Veranlassung zur Bildung neuer Verbindungen, welche wie die Umwandlungsproducte des Methylphosphins im Allgemeinen, Gegenstand einer besonderen Mittheilung sein werden.

Dimethylphosphin.



Die Darstellung des Dimethylphosphins ist bereits angegeben worden. Es ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, welche auch beim Aufbewahren farblos bleibt. Das Dimethylphosphin ist leichter als Wasser, in welchem es unlöslich ist. Interessant ist der Siedepunkt dieser Verbindung; er liegt bei 25°, also genau bei der Temperatur, bei welcher auch das Aethylphosphin siedet. Beide Substanzen sind isomer.



Das Dimethylphosphin ist ausgezeichnet durch seine ausserordentliche Oxydirbarkeit, welche ungleich grösser ist als die des Methylphosphins. Mit der Luft in Berührung gebracht entzündet es sich augenblicklich und verbrennt mit leuchtender Phosphorflamme. Ent-

hält die Wasserstoffatmosphäre, in welcher es dargestellt wird, auch nur noch Spuren von Luft, so giebt sich die Gegenwart derselben alsbald durch die Bildung weisser Nebel zu erkennen. Bei der Bearbeitung dieses Körpers erfolgen, selbst wenn man mit grosser Sorgfalt operirt, nicht selten heftige und keineswegs ungefährliche Explosionen.

Das Dimethylphosphin vereinigt sich leicht mit den Säuren; die Salze sind alle sehr löslich; die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes Doppelsalz, welches analysirt worden ist. Auch mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff vereinigt sich das Dimethylphosphin; die Verbindungen, welche entstehen, sind ebenfalls noch nicht genauer untersucht, es mag indessen schon heute bemerkt werden, dass sich dieselben sehr wesentlich von denen unterscheiden, welche das Trimethylphosphin erzeugt. Namentlich ist das Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff wesentlich verschieden, so dass man sich von der Abwesenheit der trimethylirten Base leicht überzeugen kann.

Die Entzündlichkeit und der niedrige Siedepunkt erschweren das Arbeiten mit dem Dimethylphosphin in ungewöhnlicher Weise; auch habe ich mich vor der Hand damit begnügt, die Zusammensetzung der Base festzustellen, und behalte mir eine eingehendere Untersuchung derselben für nächsten Winter vor.

Schliesslich bin ich auch heute wieder Hrn. F. Hobrecker für seine werthvolle Mitwirkung bei der Ausführung der beschriebenen Versuche zu lebhaftem Danke verbunden.

182. **H. Hübner: Bemerkungen zu der Abhandlung „Ueber die Ortsbestimmung aromatischer Verbindungen.“^{*)}**

(Eingegangen am 3. Juli.)

Es wird wohl kein Chemiker, der sich mit der Untersuchung aromatischer Verbindungen beschäftigt hat, den grossen Werth der Ringformel des Benzols für die Entwicklung der Ansichten über die Atomstellung leugnen, besonders seit mit Beziehung auf diese Ringformel der überaus fruchtbare Gedanke Kekulé's über die Wirkung der gegenseitigen Lage der Bestandtheile in gleichartigen Stellen allgemein berücksichtigt worden ist.

Ich glaube diese Werthschätzung der Ringformel geht auch aus meinen Mittheilungen klar hervor.

Ich kann mich aber durchaus nicht zu dem Glauben bekennen, dass diese Formel in so weit die wirkliche Lage der Atome angiebt,

^{*)} Diese Ber. IV, S. 501.

dass man aus ihr Entdeckungen ableiten kann da, wo uns der Versuch keine Auskunft gewährt.

Dazu müsste zunächst festgestellt werden, wie viel Benzolformeln den jetzigen Beobachtungen über Benzol genügen und in wie weit unsere jungen Beobachtungen nur eine der möglichen Formeln begünstigen.

Mir scheint z. B., man kann erst dann zugeben, dass die Ringformel am ungezwungensten die meisten Umsetzungen des Benzols wiedergibt, wenn man sich über ihre eigenthümliche abwechselnde Bindung der Kohlenstoffatome und deren Lage in einer Ebene hinwegsetzen will.

Aus diesen Gründen kann man sich jetzt noch nicht, wie ich glaube, auf eine gründliche Besprechung dieser Formeln einlassen.

Die Bemerkungen von Graebe in diesen Berichten Jahrg. IV, S. 501 enthalten aber einige Sätze, welche auf die Benzolformel bezügliche Behauptungen von mir leicht nicht so erscheinen lassen könnten, wie diese Behauptungen hingestellt sind und da meine Abhandlung*) sich nicht in diesen Blättern befindet, so bitte ich mir folgende kurze Auseinandersetzungen zu gestatten.

Zunächst will ich bemerken, dass ich die Annahme benachbarter COOH-Gruppen für gewisse anhydridbildende Abkömmlinge des Benzols, für eine sehr geistreiche Vermuthung nehme, aber sie ohne weitere Prüfung doch noch nicht für geeignet halte, um auf dieselbe weitgehende Entwicklungen zu bauen.

Da man über die Spannweite der Atome gar nichts weiss und die Entfernung der Atome in den Ringformeln leicht geändert werden kann, so könnte man die gewünschte Nähe der COOH-Gruppen für verschiedene Punktpaare herbeiführen oder man könnte annehmen, nur eine mittlere Entfernung in der Benzolformel sei der Anhydridbildung günstig, bei zu grosser Nähe der COOH-Gruppen trete ein Zerfallen derselben aus ähnlichen Gründen wie bei dem Oxalsäureanhydrid ein. Man könnte diese Ansicht durch schon veröffentlichte Benzolringformeln, in denen je 2 Wasserstoffatome an einem Kohlenstoffatom hängen, unterstützen.

Ich glaube der Nutzen solcher Betrachtungen liegt darin, dass sie uns zeigen, wie man Versuche zur Prüfung derartiger Fragen anstellen hat. Diese Annahmen selbst scheinen mir aber noch keine fest begründete Grundlage zu sein.

Ich habe ferner in meiner Abhandlung gesagt, dass die schönen Versuche von Graebe über das Naphtalin nicht, wie dies noch in neuester Zeit geschehen ist, die Phtalsäureformel bestimmen, sobald man von der Ringformel zur sehr verwandten Prismenformel übergeht

*) Ann. Chem. Pharm. 158, 1.

und dies giebt Graebe wohl zu, da er sagt: „Dass der Ausspruch, die Ortsbestimmung der Benzolbicarbonsäuren sei von einem bestimmten Bild der Benzolformel abhängig, nicht mehr zutrifft, wenn man seine eigenen Versuche (d. h. die in der angeführten Abhandlung über Naphtalin noch nicht berücksichtigten Versuche über Bromnitrobenzoesäuren) in Betracht zieht.“

Dagegen habe ich genau wie Graebe hervorgehoben, dass die Versuche über die Bromnitrobenzoesäuren für beide Formeln die s. g. 1,4 Stellung der Parastellung zuweisen. Ich sage Seite 36: „Die Schlussfolgerung von Ladenburg, nach der die sogenannte Parastellung 1,4 sein soll, ist wenigstens aus den meist gebrauchten Benzolbildern gemeinsam ableitbar.“ (Siehe auch die Anmerkung Ann. Chem. Pharm. 158, 53.)*

Göttingen, Juni 1871.

183. P. Weselsky: Ueber die Azoverbindungen des Resorcins.

(Eingegangen am 4. Juli.)

Die neuen Derivate des Resorcins, welche ich in diesen Berichten (IV. 33) erwähnt hatte, sind Azoverbindungen, und ebenso interessant nach ihrer Entstehung als nach Constitution und Eigenschaften.

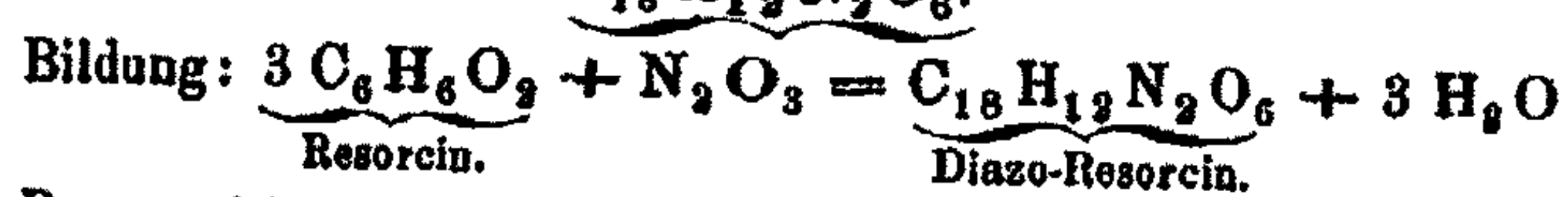
Ich bin in der Untersuchung derselben schon so weit vorgeschritten, dass ich darüber eine ausführliche Publication vorbereiten kann. Wenn ich dieser gleichwohl noch einmal eine vorläufige Notiz vorausschicke, so geschieht es nur, um jetzt schon auf die nahe Verwandtschaft dieser Verbindungen mit jenen aufmerksam zu machen, die Prof. A. Baeyer in seiner wichtigen Mittheilung „Ueber eine neue Klasse von Farbstoffen“ angekündigt hat. (Diese Berichte IV. 555.)

In der That könnte ich für die Beschreibung dieser Resorcinderivate auch eben so gut diesen Titel wählen; denn mehrere derselben sind Farben *par excellence*, und finden wahrscheinlich später auch ihren Weg in die Technik.

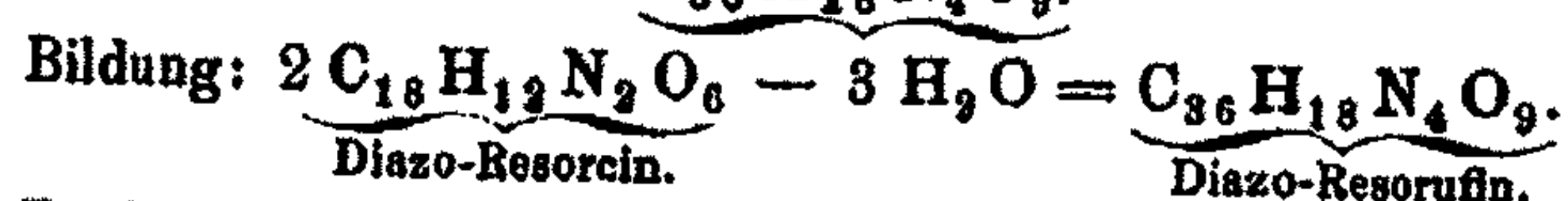
Die nächste Verbindung, von der sich zahlreiche andere ableiten, ist das Diazo-Resorcin, welches aus der Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine ätherische Lösung des Resorcins hervorgeht. Aus dem Diazo-Resorcin entsteht durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure in der Hitze das salpetersaure Tetraazo-Resorcin, und diesen beiden Stammverbindungen schliessen sich weiterhin die folgenden Abkömmlinge an.

*) Bei dieser Gelegenheit sei für v. Richter (diese Ber. 555) bemerkt, dass mir die Abhandlung von Griess wohl bekannt war, Friedburg und ich aber nebenbei anführen wollten, dass wir nach dem von uns gebrauchten, von dem Griess'schen etwas verschiedenen Verfahren, mit einer geringen Menge Anchransäure keine Diazosäure erhalten konnten.

I. Diazoverbindungen.

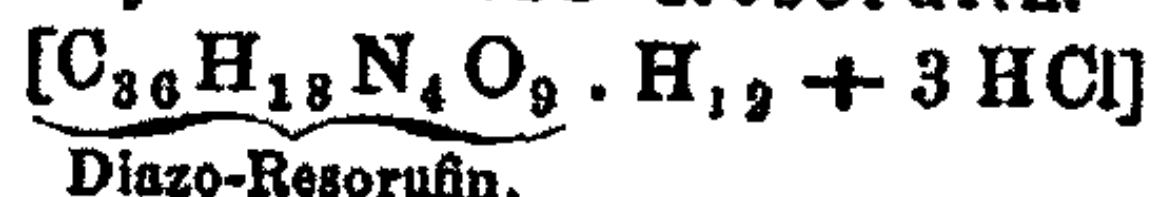
Diazo-Resorcin. $C_{18}H_{12}N_2O_6$.

Braune körnige Krystalle, mit grünem Metallglanz, wenig in Wasser, etwas leichter in Alkohol und Essigsäure löslich. Die Lösungen sind dunkel kirschroth. Alkalische Flüssigkeiten lösen Diazo-Resorcin sehr leicht mit prachtvollster blavioletter Farbe.

Diazo-Resorufin. $C_{36}H_{18}N_4O_9$.

Product der Einwirkung concentrirter Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) auf Diazo-Resorcin. Braunrothes Pulver, welches aus seiner Lösung in concentrirter Salzsäure in Form kleiner, dunkelrother, glänzender Körner krystallisirt. In Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, von concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe gelöst, daraus durch Wasser flockig gefällt. Sehr leicht löslich in Alkalen zu carmoisinrother Flüssigkeit, die in der Verdünnung eine wundervolle zinnberrothe Fluorescenz zeigt.

Salzsaures Hydro-Diazo-Resorufin.



Diazo-Resorufin.

Diazo-Resorcin mit Zinn und Salzsäure erwärmt, giebt eine grünliche Lösung, aus welcher, wenn die Säure concentrirt angewendet worden war, schnell meergrüne silberglänzende Blättchen herausfallen; verdünntere Lösungen liefern lichtgrüne Nadeln von derselben vorstehenden Zusammensetzung, welcher zufolge das Diazo-Resorcin Wasser verloren und Wasserstoff aufgenommen hat.

Die neue Verbindung, ein Hydroproduct des Diazo-Resorufins, hat basische Eigenschaften und erscheint als Salzsaures Salz. Diazo-Resorufin mit Zinn und Salzsäure erwärmt liefert sie natürlich gleichfalls. Sie löst sich in siedendem Wasser mit smaragdgrüner Farbe und ist auch in Aether und Alkohol löslich. Beim Liegen an der Luft nehmen die Krystalle allmählig die Farbe und den Kupferglanz des sublimirten Indigos an. Erwärmt man sie in einem Luftstrom, so verlieren sie die Salzsäure vollständig, oxydiren sich und werden wieder zu rothem Diazo-Resorufin. Am schnellsten verwandeln sie oxydirende Mittel (Eisenchlorid, Chlorkalk, übermangansaures Kali) in das letztere zurück.

Das Diazo-Resorufin besitzt die Fähigkeit sich mit seinem salzsauren Hydroderivat zu einer Doppelverbindung zu vereinigen. Diese letztere bildet sich schon beim blossen Erwärmen des Diazo-Resorufins mit einer wässrigen Lösung des salzsauren Hydro-Diazo-Resorufins.

Aus der dadurch entstehenden tiefblauen Flüssigkeit krystallisirt die Verbindung in dunkel bonteillengrünen glänzenden Nadeln. Der Vorgang ist derselbe, wie der bei der Bildung des Chinhydrons.

Salzsaures Dehydro-Diazo-Resorcin.



Diazo-Resorcin.

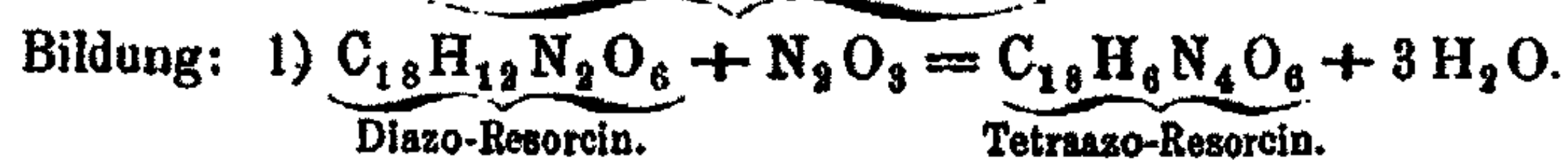
Entsteht neben einer Acetylverbindung, wenn Diazo Resorcin mit Acetylchlorid in verschlossenen Röhren bis auf 100° C. erwärmt wird. Gelbe mussivgoldähnliche Blättchen, in Alkohol mit strohgelber Farbe löslich, unlöslich in Wasser; in Alkalien mit prachtvollster Veilchenfarbe löslich. Verwandelt sich durch kalte Salpetersäure in einen ziegelrothen flockigen Körper. Durch warme Salpetersäure werden aus der letzten Verbindung purpurrothe Krystallblättchen erhalten, die sich in Alkohol und Aether sehr leicht mit einer überraschenden zinnoberrothen Fluorescenz lösen. Die Formeln dieser letzteren Verbindungen sind noch zu ermitteln. Beide sind ausgezeichnete Farbstoffe, und der erste hat noch das besondere, dass sich die Fluorescenz seiner ammoniakalischen Lösung auch auf Seide übertragen lässt.

Acetyl-Diazo-Resorcin.

Diese Verbindung war bisher nur in der Form eines bernstein- oder honiggelben Harzes zu erhalten. Schon ihre Existenz aber beweist, dass das Diazo-Resorcin noch Hydroxylgruppen enthält.

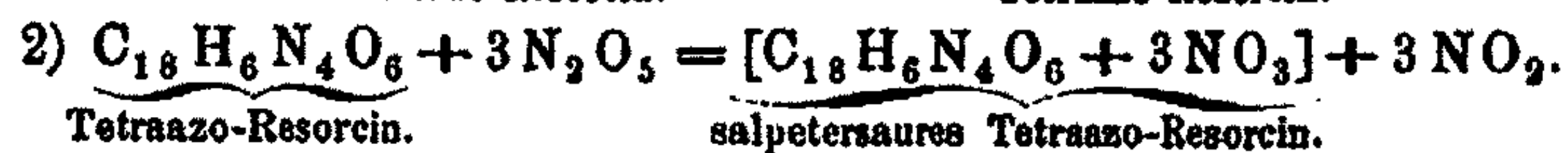
II. Tetraazoverbindungen.

Salpetersaures Tetraazo-Resorcin.



Diazo-Resorcin.

Tetraazo-Resorcin.

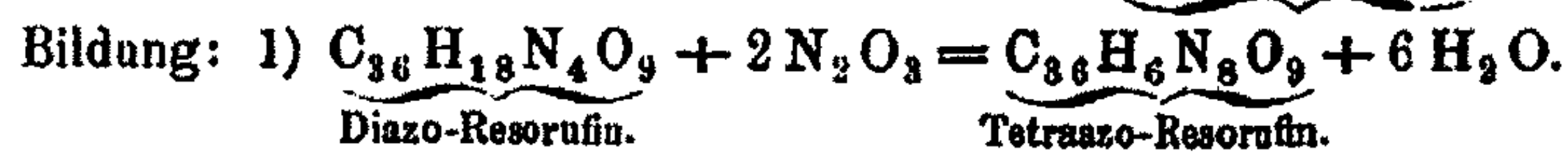


Tetraazo-Resorcin.

salpetersaures Tetraazo-Resorcin.

Schön ausgebildete granatrothe Nadeln, von grossem Glanze und lebhaft metallischem Reflex. In Wasser und Aether, am leichtesten aber in Alkohol löslich; die Lösungen sind von reinster indigoblauer Farbe.

Salpetersaures Tetraazo-Resorufin. $\text{C}_{36}\text{H}_6\text{N}_{14}\text{O}_{27}$.



Diazo-Resorufin.

Tetraazo-Resorufin.



Tetraazo Resorufin.

salpetersaures Tetraazo-Resorufin.

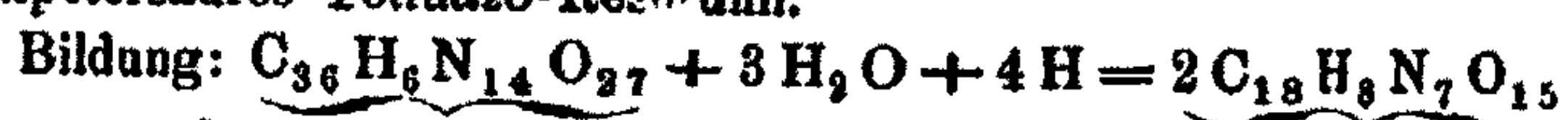
Die Verbindung enthält überdies Krystallwasser. Sie besitzt das Aussehen des übermangansäuren Kalis und ihre Lösungen in Wasser, Aether und Alkohol sind auch so gefärbt, wie die dieses Salzes. Nach

dem Trocknen, wobei das Krystallwasser entweicht, erscheint sie ziegelroth und glanzlos. Zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser, besonders leicht mit Alkalien, wobei dunkelbraune Lösungen entstehen, die auf Säurezusatz humusartige Flocken fallen lassen.

Salpetersaures Dihydro-Tetraazo-Resorufin.



Erstes Product der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffes auf salpetersaures Tetraazo-Resorufin.



salpeters. Tetraazo-Resorufin.

salpeters. Dihydro-Tetraazo-Resorufin.

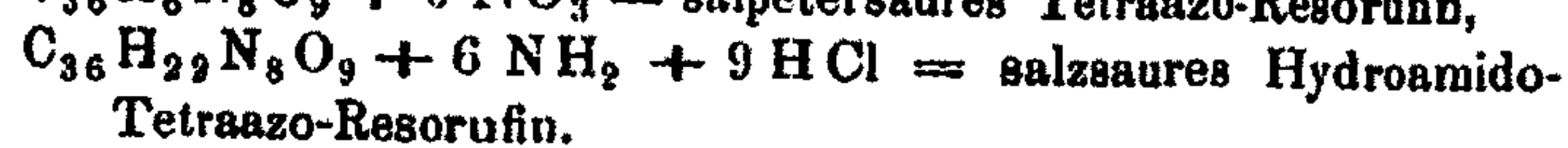
Braunrothes Pulver, aus der kirschrothen alkoholischen Lösung in kleinen Nadeln krystallisirend. Geht mit verdünnten Oxydationsmitteln leicht wieder in die Verbindung zurück, aus der sie entstanden ist. Wird von Alkalien ebenso zersetzt, wie diese.

Salzsaures Hydroamido-Tetraazo-Resorufin.



Diese complicirt zusammengesetzte Substanz ist das Endproduct der Einwirkung des aus Zinn und Salzsäure entwickelten Wasserstoffes auf alle die vorher beschriebenen Tetraazoverbindungen.

Ihre Beziehung zu dem salpetersauren Tetraazo-Resorufin ist folgende:

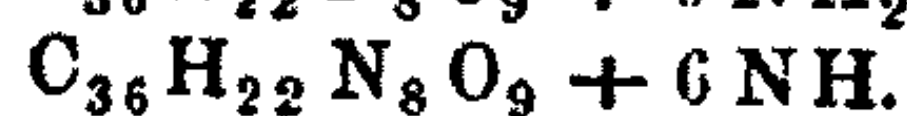
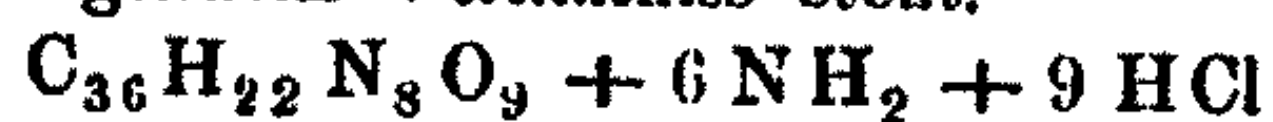


Farblose lange Nadeln; werden beim Liegen an der Luft rosenroth und ebenso färbt sich ihre bräunliche wässrige Lösung.

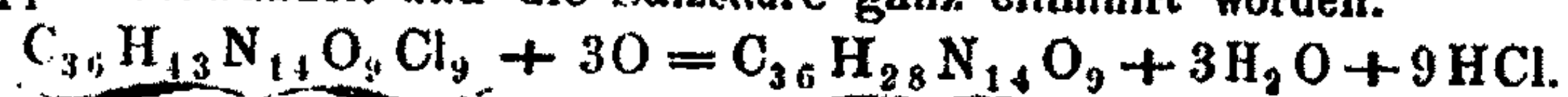
Die Verbindung lässt sich nur bei Gegenwart von viel Salzsäure ohne Zersetzung umkrystallisiren. Verdünnte Alkalien lösen sie mit ausserordentlich schöner blauer Farbe. Eine ammoniakalische Lösung, wird, wenn man Luft durch sie aspirirt, braun, während sich grüne Krystalle mit cantharidenartigem Reflex reichlich in ihr bilden.

Hydroimido-Tetraazo-Resorufin. $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_{14}\text{O}_9$.

Die oben erwähnten cantharidengrünen Nadeln, die sich bei der Einwirkung von Luft auf eine ammoniakalische Lösung des salzsauren Hydroamido-Tetraazo-Resorufins bilden, sind diese Verbindung, die zu der vorigen in folgendem Verhältniss steht.



Bei ihrer Bildung sind demnach die Amidogruppen in Imidogruppen verwandelt und die Salzsäure ganz eliminirt worden.



Salzsaures Hydroamido-Tetraazo-Resorufin.

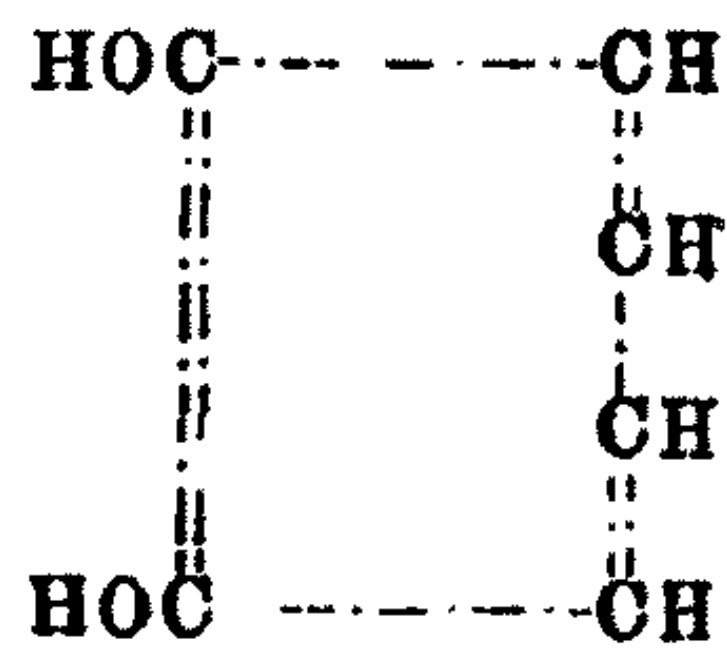
Hydroamido-Tetraazo-Resorufin.

Die Analysen weisen übrigens noch die Anwesenheit von H_2O in der Verbindung nach, das sich beim Trocknen nicht leicht ohne theilweise Zersetzung der Substanz entfernen lässt. Wasser löst die Verbindung nicht auf; concentrirte Salzsäure und verdünnte Salpetersäure mit weinrother Farbe. —

Die Constitution dieser Verbindung wird am anschaulichsten, wenn man sie durch Strukturformeln ausdrückt.

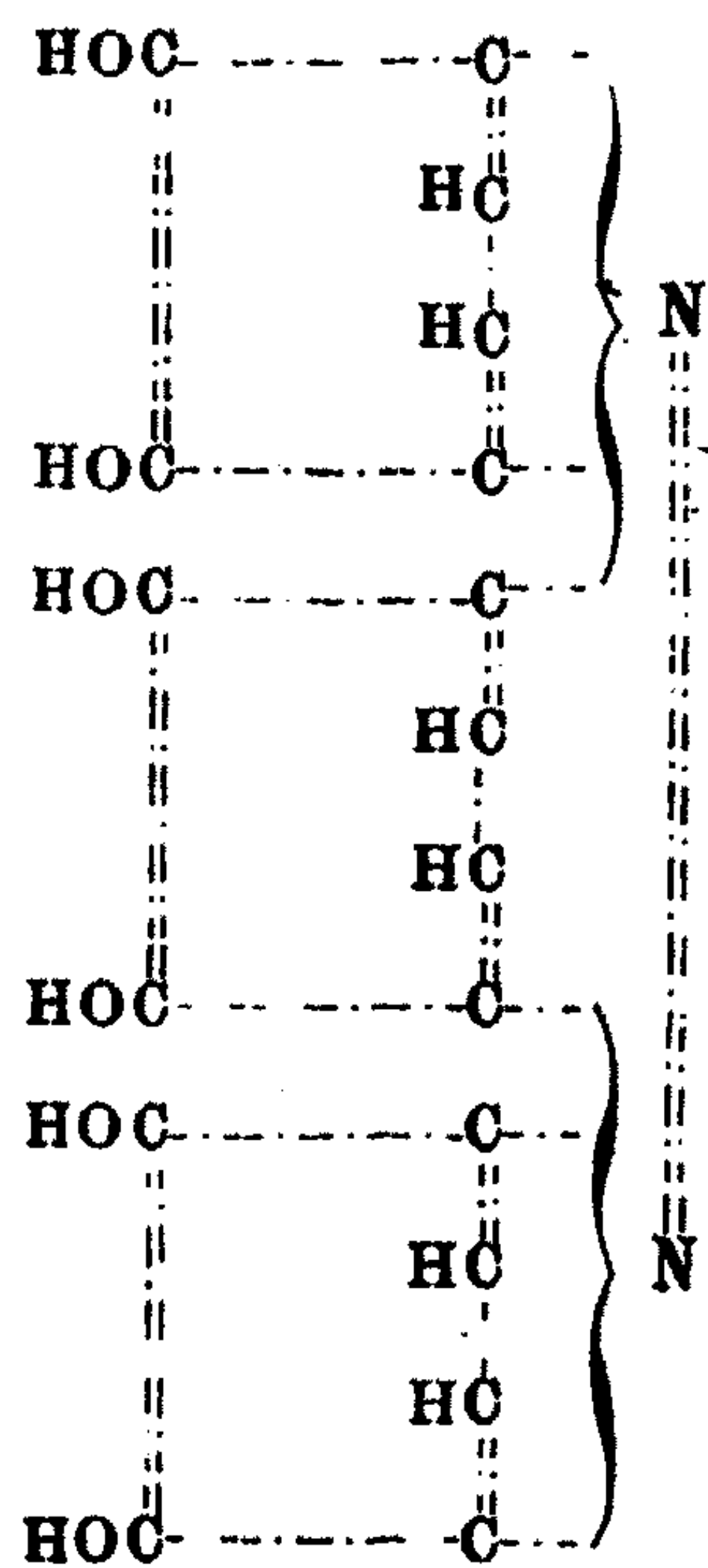
Ich will für dieses Mal nur die der beiden Stammverbindungen hersetzen. Bei denselben ist nur auf die 1:4 Stellung der Hydroxyle des Resorcins keine Rücksicht genommen, von der es auch fraglich sein kann, ob sie in den neuen Verbindungen noch erhalten ist.

Sei für einen Augenblick das Resorcin durch das Schema



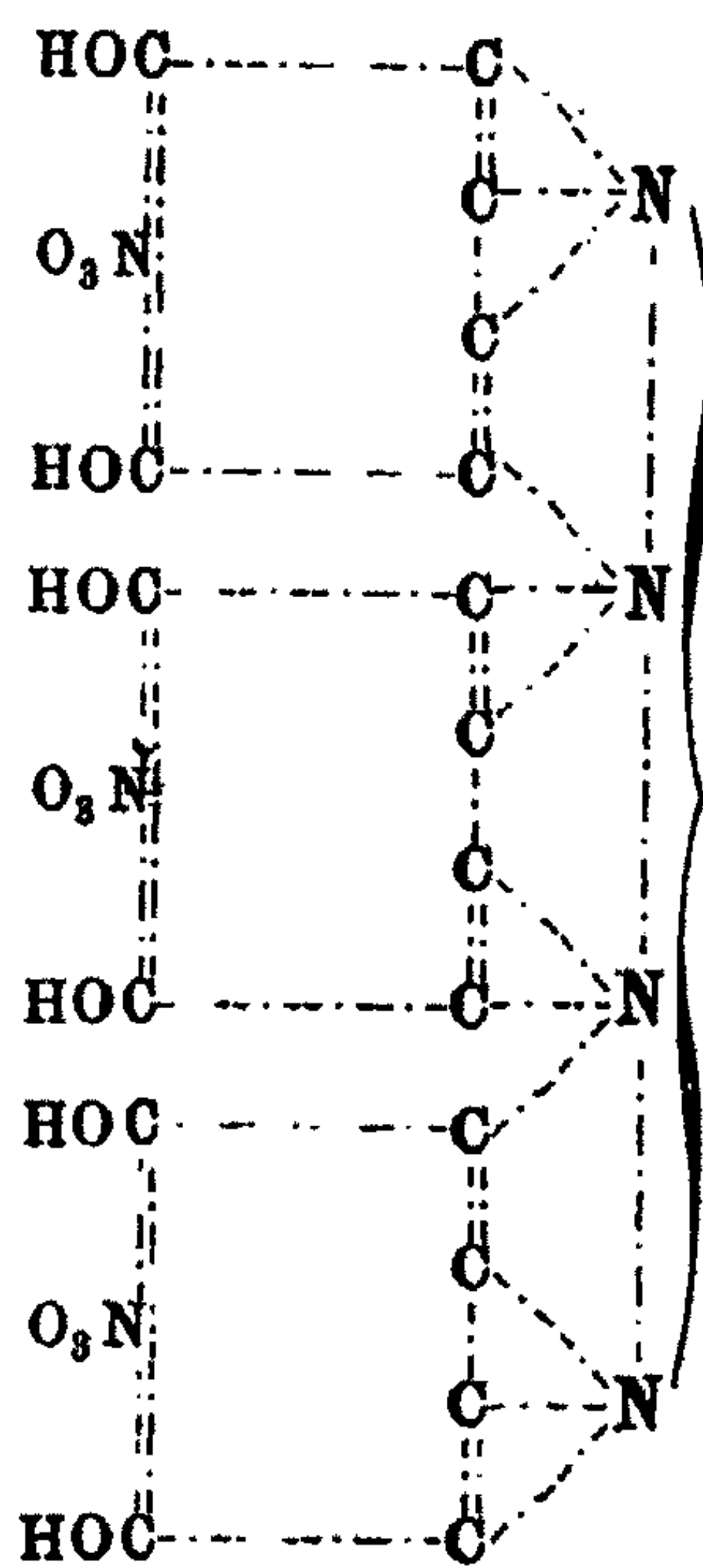
ausgedrückt, so hat man

Diazo-Resorcin.



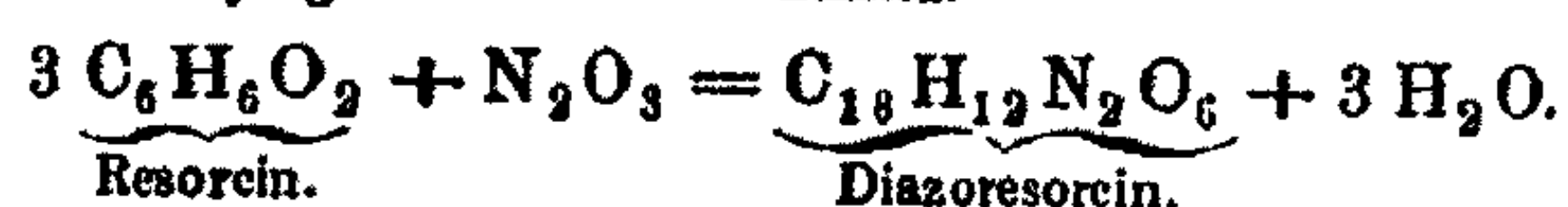
IV/II/6

Salpetersaures Tetraazo
Resorcin.



Nicht ohne Widerstreben habe ich mich zu der gebrauchten schwerfälligen Nomenclatur der beschriebenen Verbindungen entschlossen. Glücklicherweise ist sie nicht ohne Beispiel in der organischen Chemie, und wenn man es nicht vorzieht Trivialnamen zu ersinnen, so wird sie schwer durch eine angemessenere zu ersetzen sein.

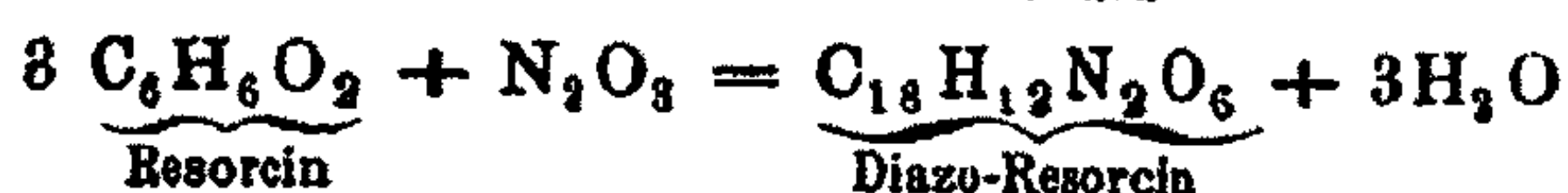
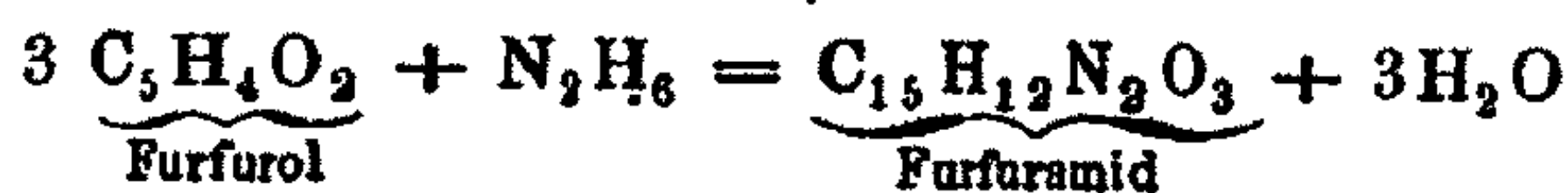
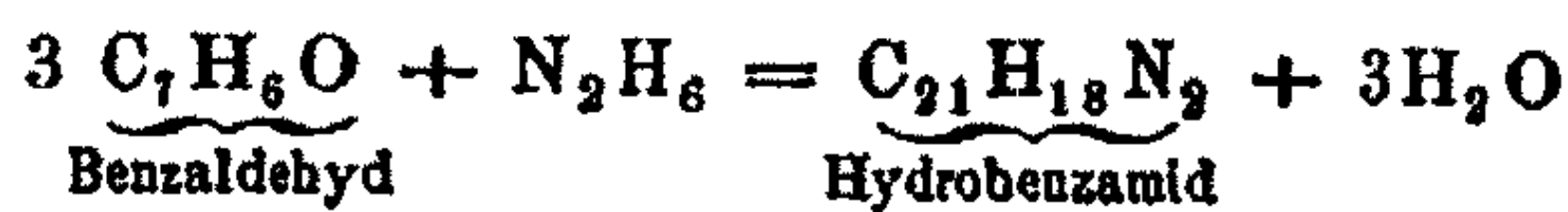
Die Eingangs angedeutete Beziehung dieser Azoverbindungen zu den neuen Farbstoffen von Baeyer liegt darin, dass beide von sehr verwandten Substanzen, dem Resorcin $C_6H_6O_2$ und der Pyrogallussäure $C_6H_6O_3$ abstammen, dass sich bei der Bildung beider Arten von Substanzen drei Molecüle dieser Hydroxylderivate des Benzols unter Wasserverlust vereinigt haben, und dadurch neue Körper mit C_{18} im Molecül entstanden sind, denen in Folge dieses analogen Verhältnisses auch die Eigenschaft gemeinsam ist, Farbstoffe zu sein.



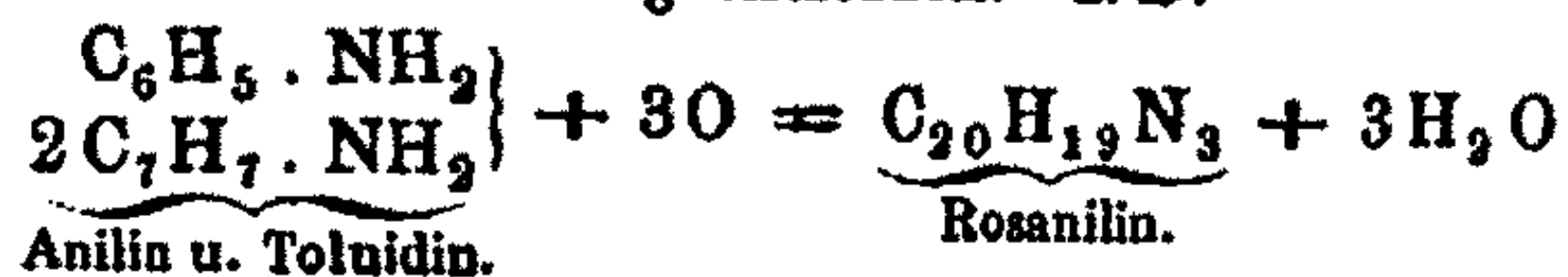
Es ist also auch Diazo-Resorcin = Gallein $- H_2O + N_2$. Das Gallein geht durch Verlust von H_2O und H_2 in das Cörulein $C_{18}H_{10}O_6$ über, und dieses unterscheidet sich demnach vom Diazo-Resorcin um den Betrag von $2NH$.

Beiden Klassen von Verbindungen sind die auffälligsten Fluorescenzerscheinungen eigen, die noch besonders das Fluorescin und Fluorescein, welche Baeyer aus dem Resorcin erhalten hat, auszeichnen.

Noch zwei andere Kategorien von Reactionen giebt es, die hier in Vergleich gezogen zu werden verdienen: die Bildung der Hydramide aus Aldehyden und Ammoniak, wobei $2NH_3$ in ähnlicher Weise Wasser bildend wirken, wie N_2O_3 bei der Bildung von Diazoverbindungen; z. B.



und ferner die Bildung der Anilinfarbstoffe, die aus 3 Molecülen von Aminen unter Verlust von H_2 entstehen. z. B.



Man sieht, dass man sich hier auf einem in theoretischer und praktischer Beziehung gleich wichtigem und interessantem Gebiete be-

wegt, von welchem gewiss bald eine reichliche Ernte neuer Erfahrungen zu gewärtigen ist.

Ich wiederhole, dass, wie in meiner früheren Notiz schon angekündigt war, ich meine Versuche auch auf die Pyrogallussäure, das Orcin und andere verwandte Substanzen auszudehnen mir vorbehalte.

Mononitro-Resorcin.

Diese durch directes Nitriren des Resorcins kaum darstellbare Verbindung bildet einen Hauptbestandtheil der braunrothen Lauge, die man erhält, wenn man die ätherischen Flüssigkeiten, aus denen sich das Diazo-Resorcin abgeschieden hatte, durch Destillation vom Aether befreit.

Ich werde das Verfahren, das Mononitro-Resorcin daraus abzuscheiden, später ausführlich beschreiben, und theile für diesmal nur mit, dass dasselbe in strohgelben, äusserst dünnen haarförmigen, sehr langen, zu knolligen Drusen verwachsenen Fäden krystallisirt, und Drei Reihen von Salzen (citronengelbe, goldgelbe und dunkelorange-rothe Krystalle) zu bilden im Stande ist. Ferner liefert es ein prächtig krystallisirendes salzsaures Monoamidoresorcin.

Wien, 2. Juli 1871. Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

Correspondenzen.

184. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2823. P. Spence, Manchester. „Darstellung von Schwefelsäure.“

Datirt 27. October 1870.

Die Schwefelsäure wird aus dem Eisenoxyd, das zur Gasreinigung verwendet gewesen war, producirt. Zu diesem Behufe wird das pulverige Oxyd durch geeignete Maschinen — etwa Ziegelpresmaschinen — in Blöcke geformt, bevor es in den Oefen gebrannt wird. Die Oefen sind so arrangirt, dass das bereits gebrannte Material unmittelbar vom Roste in Wasser fallen gelassen wird.

2838. J. J. Hays, Hertingfordbury, England. „Behandlung von Kloakenstoffen.“ Datirt 28. October 1870.

Der Gesamttinhalt von Kloaken, Abtritten u. s. w. wird mit gebranntem Torfe versetzt, absitzen lassen, filtrirt, mit etwas Säure besprenkelt und schliesslich mit phosphorsaurem Kalk vermengt.

2864. J. B. Spence, Manchester. „Düngerbereitung.“ Datirt
31. October 1870.

Wie bekannt, sind die natürlichen dreibasischen Phosphate unlöslich. Die gewöhnliche Methode, dieselben in Lösung zu bringen, besteht in der Behandlung mit Schwefelsäure. Der Patentinhaber findet, dass Phosphorsäure mit grösserem Vortheile hierzu benutzt werden kann.

2866. J. H. Johnson, London. (Für H. M. Baker, Williamsburg, Ver. Staaten.) „Darstellung von Säuren und alkalischen Salzen.“
Datirt 31. October 1870.

Schwefelsaures Kali oder schwefelsaures Natron wird mit wasserfreier oder wasserhaltiger, kieselensäurehaltiger oder hiervon freier Thonerde, welcher vorher Kohle oder kohlenhaltige Stoffe zugesetzt worden sind, gemengt und sodann gebrannt. Die nach der Calcinirung aluminiumsaures Natron enthaltende Masse wird in Wasser gelöst, durch die Lösung Kohlensäure geleitet, und das nun in Lösung vorhandene kohlensaure Natron von der niedergeschlagenen Thonerde decantirt. Natürlich kann diese Thonerde wieder zur Zerlegung von schwefelsaurem Natron u. s. w. benutzt werden. Die abgezapfte Lösung verdampft, hinterlässt rohes kohlensaures Natron.

Der zweite Theil der Patentbeschreibung bezieht sich auf die Production von Salpetersäure und aluminiumsaurem Natron aus Kali- oder Natronsalpeter und Thonerde. Diese Salze, gemengt mit dem Thonerdehydrat, werden in Retorten gebracht, diese mit Condensationsgefässen verbunden, und nunmehr erhitzt. Wasserfreie Thonerde liefert wohl auch Salpetersäure, allein nicht mehr als etwa 65% der im Salpeter enthaltenen Menge, während das Hydrat 97% producirt.

2938. J. Baggs, London. „Gewinnung von Metallen aus ihren Erzen.“ Datirt 8. November 1870.

Die feingepulverten Erze von Kupfer, Zink etc. werden in Salpeter- oder salpetriger Säure gelöst. Das hierbei entwickelte Stickoxyd wird, gemengt mit atmosphärischer Luft, in Wasser oder Salpetersäure geleitet, in welchen weitere aufzulösende Erze sich befinden. Die Operationen werden in, den Wolf'schen Flaschen ähnlichen Gefässen, ausgeführt.

2969. E. Herring, London. „Geschwefelte alkalische Hausenblase.“
Datirt 11. November 1870.

Die Hausenblase wird mit Alkalien, oder besser mit Kalk behandelt, sodann durch mechanische Mittel zu einem Brei vermahlen und nun mit etwas Schwefelwasserstoff behandelt. So zubereitete Hausenblase ist viel leichter zu bewahren und eignet sich unter Andern sehr gut zum Bierklären.

2943. E. Newton, London. (Für C. A. Seely, New-York.)
 „Bereitung von Hopfenextract.“ Datirt 8. November 1870.

Die Erfindung gründet sich auf die Eigenschaft von Petroleum, schnell und vollständig die flüchtigen Bestandtheile und das Alkaloid des Hopfens auszuziehen, ohne gleichzeitig jene Theile der Pflanze zu lösen, die entweder werthlos oder eben schädlich sind für die gewöhnlichen Zwecke, wo Hopfen in Anwendung kommt. Da das Lösungsmittel nach der Extraction abzudampfen ist, so ist es vortheilhaft, ein sehr niedrig siedendes Petroleum zu nehmen, etwa das bei ungefähr 36° sich verflüchtigende Gasolin. Um den nach der Abdampfung verbliebenen syrupartigen Hopfenauszug leicht löslich in Wasser zu machen, wird demselben etwas Alkohol zugesetzt.

2974. A. G. Vernon Harcourt, Oxford. „Reinigung von Gas.“
 Datirt 12. November 1870.

Das Patent beschreibt zwei von einander getrennte Prozesse, die aber mit einander verbunden benutzt werden können. Der erste Process besteht im Ueberführen des im Gase befindlichen Schwefels, insofern derselbe nicht schon als Schwefelwasserstoff existirt, in diese letztere Verbindung. Dies wird bewerkstelligt dadurch, dass die Schwefelverbindungen, zumal der Schwefelkohlenstoff, über rothglühendes Eisen geleitet werden. Die bequemste Weise hierfür ist, den Mund der Gas entwickelnden Retorte mit Eisendrehspänen, Draht u. s. w. zu füllen.

Der zweite Process besteht in der Gewinnung des Schwefels und des Ammoniaks in vortheilhafterer als der bisher befolgten Weise. Das Gas wird zu diesem Zwecke in Wasser, das Eisenoxyd suspendirt enthält, geleitet, und dieses Wasser mitsammt dem Oxyd — das natürlich theilweise zu Sulfid wird — beständig circuliren gelassen durch ein System von Röhren hindurch, in welchen Röhren, Kammern u. s. w. es mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt. In die, das Wasser mit dem Eisenoxyde enthaltende Kufe fliesst eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, welche durch das Ammoniak des einströmenden Gases zerlegt wird unter Bildung von schwefelsaurem Ammoniak und Eisenoxyd. Das schwefelsaure Eisenoxyd wird aus den Kufenwassern selbst gewonnen; ein Theil derselben wird zum Absetzen bei Seite gebracht, — die Flüssigkeit scheidet sich bald in zwei Schichten, die obere aus Lösung von schwefelsaurem Ammoniak bestehend, die untere aus Eisenoxyd und Schwefel. Diese letztere Schicht wird nach Absonderung von der andern mit Schwefelsäure vermischt, wobei sich schwefelsaures Eisenoxyd bildet und der Schwefel ungelöst zurückbleibt.

2979. R. Fry, Limerick, Irland. „Darstellung von Dünger.“

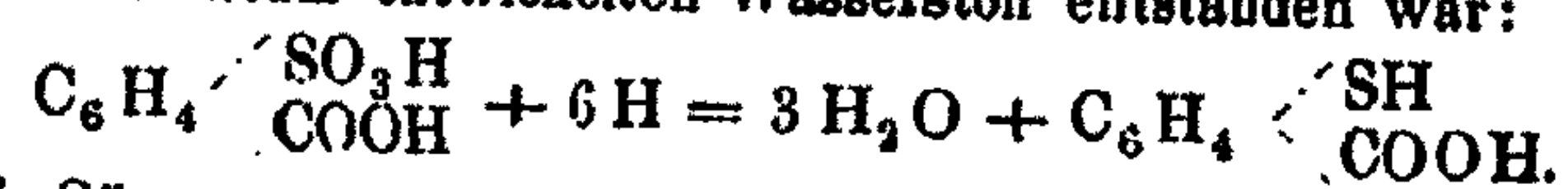
Datirt 12. November 1870.

Blut und andere thierische Abfälle werden, so lange sie noch in frischem Zustande sich befinden, mit Schwefelsäure versetzt und nach genügendem Umrühren 12 bis 24 Stunden stehen gelassen. Das nach dieser Zeit sich abscheidende Gerinnsel wird von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und getrocknet. Das beste Mischungsverhältniss ist: 80 Pfund Schwefelsäure auf je eine Tonne Blut.

185. O. Meister, aus Zürich, am 25. Juni.

Sitzung der Chemischen Gesellschaft, 22. Mai 1871.

Hr. E. Ador berichtete über eine neue Bildungsweise der Thihydrobenzoesäure. Bei der Reinigung einer grösseren Menge Isophtalsäure, die er nach V Meyer's vortrefflicher Methode erhalten hatte durch Zusammenschmelzen gleicher Theile von ameisensaurem Natrium und sulfobenzoesaurem Kalium, bemerkte er ein in Wasser sehr schwer lösliches Bariumsalz; die nähere Untersuchung desselben ergab Thihydrobenzoesäure, die offenbar durch den vom ameisensauren Natrium entwickelten Wasserstoff entstanden war:



Um die Säure zu gewinnen, werden gleiche Theile von Natriumformiat und sulfobenzoesaurem Kalium in einer Porzellanschale geschmolzen, bis die Schmelze dunkelbraun erscheint; schon der Geruch dabei zeigt die Bildung schwefelhaltiger Körper an; nach dem Erkalten löst man in Wasser und säuert mit Chlorwasserstoffsäure an; es scheiden sich mehr oder weniger stark gefärbte Flocken aus und die Säure wird rein weiss erbairen, indem man deren Ammonsalz mit Thierkohle behandelt. Die rückgebildete Benzoesäure wird durch längeres Kochen mit Wasser verflüchtigt, dann das Bariumsalz dargestellt und dasselbe in viel Wasser gelöst; beim Abdampfen der Lösung scheidet sich das Bariumsalz der Thihydrobenzoesäure zuerst aus in Flocken, während isophtalsaures Barium in Lösung bleibt und nachher daraus in Nadeln krystallisirt. Man erhält die Thihydrobenzoesäure aus Alkohol umkrystallisirt in mikroskopischen Nadeln; sie ist identisch mit der Thihydrobenzoesäure von Hübner, die dieser durch Behandlung von sulfobenzoesaurem

Chlorid $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{SO}_2\text{Cl} \\ \text{COCl} \end{array}$ mit nascirendem Wasserstoff erhielt.

Eine Elementaranalyse ergab C = 53,96; H = 4,08
für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$ berechnet C = 54,54; H = 3,89.

Eine Schwefelbestimmung durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat und Salpeter ergab $S = 20,9\%$ (berechnet $20,77\%$). Die Säure ist in Wasser kaum, in Alkohol schwer, in Aether ziemlich leicht löslich; sie schmilzt bei 241° (incorr.), Hübner $242\text{--}244^\circ$; die Salze sind in Wasser schwer löslich.

Das Bariumsalz enthält $2\frac{1}{2} H_2O$ als Krystallwasser.

Die Analyse ergab: $(C_6H_4SH \cdot COO)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$

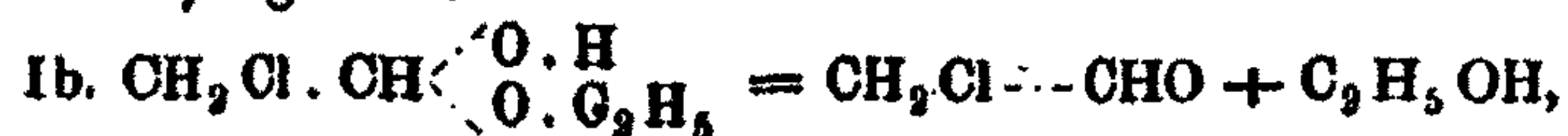
	verlangt
H_2O 9,7 u. 9,72 g	9,67 g
Ba 33,45 g	33,33 g

Das Eisensalz, dargestellt durch Fällung des Ammonsalzes mit Eisenchlorid ist ein gelbgrüner krystallinischer Niederschlag. Das Silbersalz ist ein amorpher weisser Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Schüttelt man in Wasser vertheilte Thihydrobenzoesäure mit zwei Aequivalenten Brom, so verschwindet dessen Farbe fast augenblicklich, wie Hübner es schon angegeben hat. Der Aethyläther der Thihydrobenzoesäure ist ein Syrup, der bei wochenlangem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure nicht krystallisirte, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist. Eine Quecksilberverbindung wie die Mercaptide giebt er nicht; weder durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Quecksilber, noch durch Eindampfen der Lösung mit einer alkoholischen Quecksilberchlorid-Lösung konnte eine solche dargestellt werden.

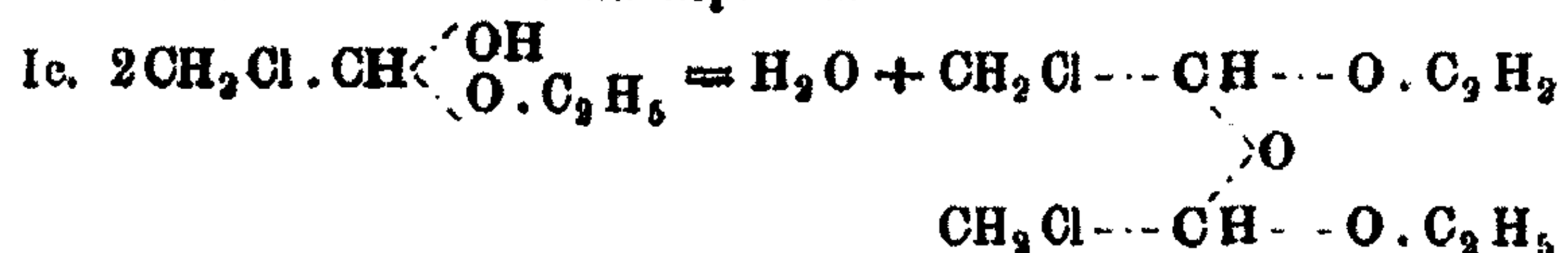
Hr. Abeljanz gab weitere Mittheilungen über die Umwandlungsprodukte des Bichloräthers (vergl. diese Berichte Jahrg. IV, No. 1, S. 61). Beim Zusammenbringen von Bichloräther mit sehr concentrirter Kalilauge tritt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung heftige Reaction ein; die Masse kommt zum lebhaften Sieden und es muss daher unter Anwendung des Rückflusskühlers operirt werden. Nach Beendigung der Einwirkung ist viel Chlorkalium abgeschieden und die Reactionsmasse stark gebräunt. Bei nachheriger Destillation geht ein Theil der resultirenden Flüssigkeit unter 100° (schon bei ca. 60° beginnend) klar über, der Rest folgt bei höheren Temperaturen und theilt sich in zwei Schichten: Wasser und schweres Oel. Letzteres destillirt nach dem Trocknen über Chlorcalcium grösstentheils zwischen $150\text{--}175^\circ$. Durch wiederholtes Fractioniren lassen sich daraus zwei verschiedene Körper isoliren, von denen der eine bei $151\text{--}155^\circ$ übergeht und nach der Formel $C_4H_9ClO_2$ zusammengesetzt ist, während dem andern bei $163\text{--}165^\circ$ siedenden Körper die Formel $C_8H_{16}Cl_2O_3$ zukommt. Letzterer ist offenbar identisch mit dem von O. Jacobsen mittlerweile (diese Berichte Jahrg. IV, No. 5 S. 216) beschriebenen Condensationsprodukte zweier Molecüle des Oxychloräthers

letzteres wird theilweise durch Alkali zerlegt und dabei Alkohol und Chloraldehyd gebildet:



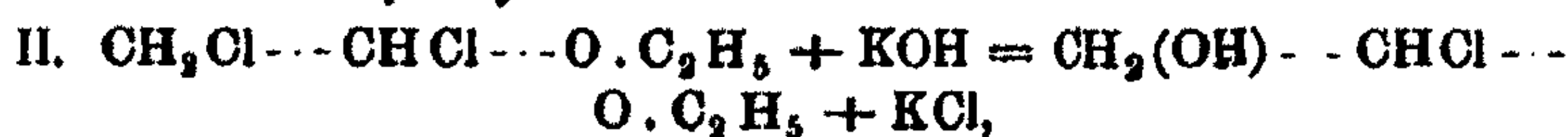
der durch Alkali verharzt wird unter theilweisem Uebergang in Glycolat.

Der grösste Theil des α Oxychloräthers dagegen liefert, sobald Lösungen der Alkalien in wenig Wasser zur Einwirkung kommen, Wasser und das Condensationsprodukt:



Nur eine kleine Quantität entgeht dieser Zersetzung; sie ist in den unter 100° übergehenden Destillaten vorhanden, erleidet aber die gleiche Umwandlung, wenn sie nach dem Trocknen öfters rectificirt wird, vollständig.

Neben diesen Umsetzungen, in welchen Chloraldehydalkoholat oder α Oxychloräther als erstes Produkt entsteht, läuft aber eine zweite Zersetzung her, welche ein diesem isomeres Produkt, den bei ca. 153° siedenden β Oxychloräther liefert.



welches einer hydrolytischen Condensation nicht fähig ist.

Ob derselbe auch bei der Zersetzung des Bichloräthers mit Wasser, bei welcher Alkohol, Chloraldehyd (wahrscheinlich neben Oxyaldehyd) und Chloraldehydalkoholat und sein hydrolytisches Condensationsprodukt gebildet werden, ebenfalls entsteht, ist noch zweifelhaft; Hr. Abeljanz wird in dieser Richtung weitere Versuche anstellen.

Hr. Abeljanz zeigte der Gesellschaft zum Schluss noch die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf ganz reinen Bichloräther. Dieselbe war in der That, auch ohne jede Anwendung äusserer Wärme, eine sehr energische, während in neuer Zeit wieder Jacobsen die entgegengesetzte Angabe Lieben's wiederholte.

Hr. Prof. Tuchschnid theilte eine Methode mit zur Bestimmung von Natriumhydrat neben Natriumcarbonat. Es gründet sich diese Methode darauf, dass eine Lösung, welche neben Natriumcarbonat noch Natriumhydrat enthält, das gelbe Curcumapapier gelbroth färbt; versetzt man die Flüssigkeit mit einer Säure, so schlägt die erwähnte Farbe in Carmoisinroth um, sobald die letzte Spur von Natriumhydrat entfernt ist, das Natriumcarbonat kann nachher nach der gewöhnlichen Titrimethode bestimmt werden. Ist viel Natriumhydrat neben kohlensaurem Natrium vorhanden, so nimmt man von Zeit zu Zeit aus der mit Normalsäure titrirten Flüssigkeit einen Tropfen auf

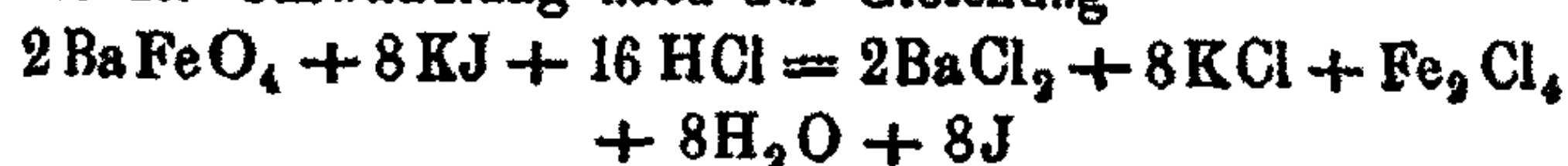
ein trocknes Curcumapapier und bestimmt genau den Punkt, wo sich der Kern und der Ring des Tropfens gleichmässig carmoisinroth färben. Man kann mit Hilfe dieser Methode das Natriumhydrat neben kohlen-saurem Natrium bis auf 0,5 pCt. in kürzester Zeit bestimmen; sie möchte sich daher mit Vortheil in Sodafabriken verwerthen lassen.

Sitzung am 19. Juni 1871.

Hr. J. de Mollins hat neue Untersuchungen zur Feststellung der Formel der Eisensäure unternommen und berichtet darüber Folgendes:

Das Kaliumferrat, wie es nach verschiedenen Methoden gewonnen wird, eignet sich wegen seiner grossen Zersetzbarkeit nicht zur Analyse, da nicht einmal die Bestimmung der relativen Mengen von Eisenoxyd und abspaltbaren Sauerstoffs — werde sie nach irgend welcher Methode vorgenommen — genügend übereinstimmende Resultate liefert. Es wurde deshalb zu dem unlöslichen und sehr beständigen Bariumferrat gegriffen, das sich aus Kaliumferratlösung leicht durch Fällung mit Chlorbarium erhalten lässt. Die nächstliegenden Methoden zur Ermittlung des Verhältnisses zwischen Eisenoxyd und freiwerdendem Sauerstoff waren Messungen des letzteren durch den Verbrauch an Normaloxalsäure oder Ferrosalzen bei der Reduction der Eisensäure zu Ferridsalz in saurer Lösung. Alle dahin zielenden Versuche schlugen jedoch fehl, weil, wie Hr. de Mollins nachwies, die Zersetzung der Eisensäure durch Mineralsäuren so ausserordentlich schnell stattfindet, dass selbst bei einem sehr starken Ueberschuss von Oxalsäure sich mit der entstehenden Kohlensäure stets Sauerstoffgas entwickelt und auch bei Anwendung von Ferrosalzen ausnahmslos entweicht.

Gute Resultate ergab dagegen folgende jodometrische Methode. In einem hermetisch verschliessbaren Gefäss befindet sich Bariumferrat mit einem starken Ueberschuss von Jodkaliumlösung übergossen und eine zur Zersetzung des Jodkaliums bei weitem nicht zureichende Menge Salzsäure hinzugefügt. Der verschlossene Kolben bleibt nun sich selbst überlassen bis zur völligen Lösung des Salzes. Hierauf wird Salzsäure im Ueberschuss zugegeben und bei absolutem Verschluss etwa eine Stunde lang bei 50—60° digerirt. Nach dem Erkalten wird dem Kolbeninhalte etwas Stärkekleister zugegeben und mit Zehntelnormal-Natriumhyposulfit die gesammte freie Jodmenge bestimmt. Ist die Eisensäure der Chromsäure und Mangansäure analog zusammengesetzt, so muss die Umwandlung nach der Gleichung



verlaufen sein und von dieser Jodmenge mussten drei Viertel durch den bei der Reduction der Eisensäure zu Eisenoxyd abgegebenen Sauerstoff, ein Viertel durch die Umwandlung von Ferridsalz in Ferro-

salz geliefert sein. Die unter letzterer Annahme berechnete Eisenoxydmenge wurde nun mit der aus der Lösung wirklich abgeschiedenen verglichen und folgende Resultate erhalten:

Eisenoxyd	{	berechnet 0,03134; 0,0271; 0,03998,
		gefunden 0,0337; 0,0267; 0,0397,

so dass aus diesen Bestimmungen die Formel des Eisensäureanhydrids sich in der That zu FeO_3 ergibt.

Mit demselben Resultat wurde durch Zersetzung von Bariumferrat durch Salpetersäure, Messung des entwickelten Sauerstoffs und Bestimmung des entstandenen Eisenoxyds die Zusammensetzung der Eisensäure ermittelt. Durch Umrechnung des Sauerstoffvolums auf Gewicht stellte sich zwischen letzterem und dem Eisenoxydgewicht das Verhältniss 1 : 3,304, während der Gleichung:



das Verhältniss Sauerstoffgewicht: Eisenoxydgewicht = 1 : 33 entspricht.

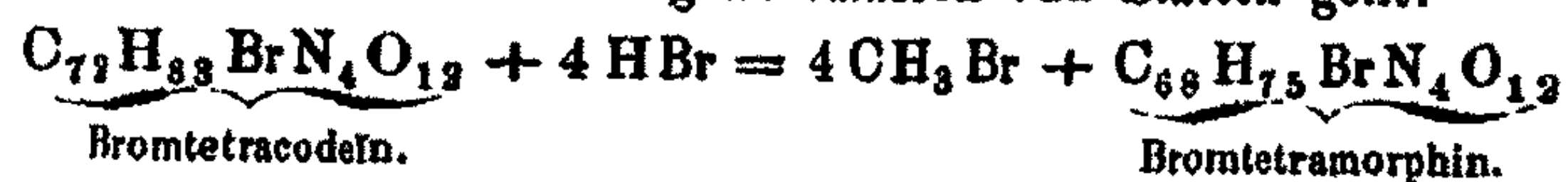
Hr. Ador machte eine Mittheilung über ein neues Bromadditionsprodukt der Muconsäure, welches er im Verlaufe einer grösseren Arbeit über neue Umwandlungsprodukte der Chlormuconsäure erhalten hat. Die Ausbeute an letzterer bei Behandlung von Schleimsäure mit Phosphorpentachlorid wird nicht unbeträchtlich gesteigert, wenn man von vornherein etwas Phosphoroxchlorid hinzusetzt. Die Muconsäure nimmt beim Schütteln mit wässrigem Brom ausserordentlich leicht zwei Atome des letzteren auf und liefert die Säure $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_4$, welche mit der Dibromadipinsäure von H. Gal und Gay-Lussac nur isomer, nicht identisch ist. Sie schmilzt unter Zersetzung erst bei 205° , ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in opaken Krystallen ohne genau bestimmbare Formen ausscheidet. Wird sie mit Wasser zwei Stunden lang auf 150° erhitzt, so entsteht unter Austritt von Bromwasserstoff eine neue, noch bromhaltige Säure, welche in langen feinen, bei 280° noch nicht schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei sehr langem Erhitzen mit Wasser tritt alles Brom aus und man erhält eine ausserordentlich leicht lösliche organische Säure, möglicherweise eine Adipinweinsäure.

186. R. Gerstl, aus London am 1. Juli 1871.

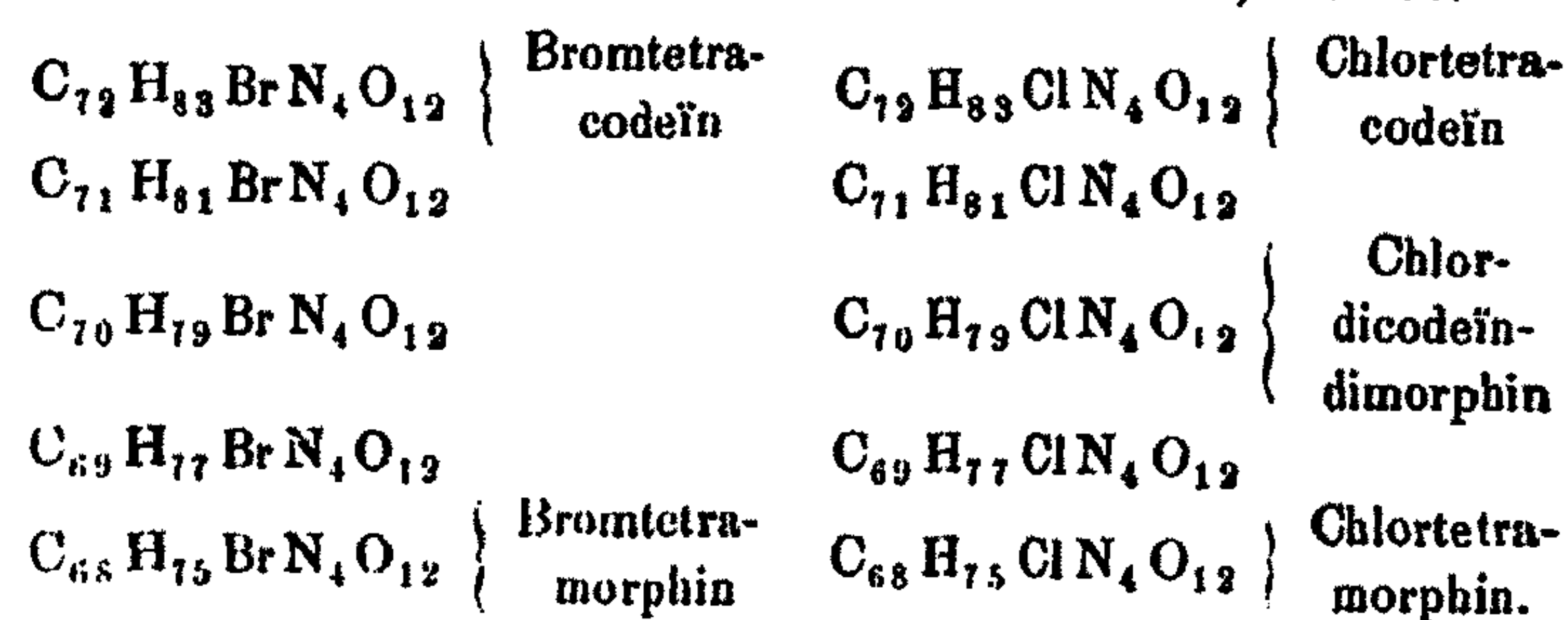
Hr. Wright hat seine Untersuchungen über die Opiumalkaloide fortgesetzt und hierüber in der letzten Sitzung der Royal Society einiges berichtet. In seiner ersten Mittheilung*) hat der Verfasser

*) Diese Berichte IV. 288.

gezeigt, dass eine wässrige Lösung von Bromwasserstoffsäure von 48% Gehalt etwa zwei Stunden mit Codein auf 100° erwärmt erst Bromcodid, sodann Deoxycodid und Bromtetracodid liefert, ohne gleichzeitige Entwicklung von Brommethyl; nur bei länger anhaltender Einwirkung tritt dieser Körper auf. In der jüngsten Mittheilung wird nun gezeigt, dass die Reaction von wässriger Bromwasserstoffsäure auf Bromtetracodid folgendermassen von Statten geht:



Die neue Substanz wird als Bromtetramorphin bezeichnet, weil es seiner Zusammensetzung nach im selben Verhältnisse zu Morphin steht, wie Bromtetracodid zu Codein. In seinen physikalischen Eigenschaften und qualitativen Reactionen ist es nicht unterscheidbar von Bromtetracodid, und sein Brom kann, wie in diesem Körper, durch einfache Behandlung mittelst Salzsäure durch Chlor ersetzt werden, wobei salzsaures Chlortetracodid sich bildet, wenn die Einwirkung der Salzsäure längere Zeit stattfindet; bei kürzer dauernder Behandlung aber wird ein Körper von der Zusammensetzung $C_{70}H_{79}ClN_4O_{12}$, 4 HCl gebildet. Die Constitution dieser Substanz ist übrigens nicht genügend erwiesen; die grosse Aehnlichkeit in physikalischen Beziehungen, welche alle diese Tetrabasen zeigen, und die amorphe Natur des eben erwähnten Körpers lassen unentschieden, ob derselbe eine wirkliche Verbindung oder bloss eine Mischung von Bromtetracodid und dem vorhin beschriebenen Morphinsalze ist. Theoretisch ist die Existenz von zehn Basen denkbar, nämlich:



Hr. Wright führte sodann die Resultate an, die er bei 5 bis 6 Stunden andauernder Einwirkung der wässrigen Bromwasserstoffsäure auf Bromcodid erhielt, es bilden sich Brommethyl, hydrobromsaures Bromtetramorphin und Deoxymorphin. Die letzte Base stellt in demselben Verhältnisse zu Morphin wie Deoxycodid zu Codein. Ihre Entstehung mag durch die Gleichung $5 C_{18}H_{20}BrNO_2 + 4 H_2O + HBr = 5 CH_3Br + \underbrace{C_{17}H_{19}NO_2}_{\text{Deoxymorphin}} + \underbrace{C_{68}H_{75}BrN_4O_{12}}_{\text{Bromtetramorphin}}$ ausge-

drückt werden. Welche die mittleren Stadien dieses Processes sind,

ist noch nicht erwiesen worden. Deoxymorphin- und Deoxycodain-Salze können von einander nicht unterschieden werden; sie gleichen sich selbst in ihren physiologischen Wirkungen, insofern keines derselben, wie Prof. Foster dies durch Experimente dargethan, Erbrechen erregend wirkt, welcher Umstand auf die gänzliche Abwesenheit von Amorphin unter den obigen Zersetzungsproducten schliessen lässt. Somit besteht der Hauptunterschied zwischen der Einwirkung von Salzsäure auf Chlorcodein und von Hydrobromsäure auf Bromcodein darin, dass im erstern Falle vorzugsweise Amorphin gebildet wird, während im letztern Falle keine Spur dieses Körpers auftritt. Es ist fernerhin bemerkenswerth, dass in der Bildung von Deoxymorphin eine umgekehrte Wirkung von Wasser auf Bromcodein stattfindet, wobei Br durch HO ersetzt wird, gerade wie bei der Einwirkung von Wasser auf Chlorcodein, wobei das Codein wiedererzeugt wird. Schliesslich erwähnte Hr. Wright einige Experimente, die er angestellt, um Deoxymorphin direct durch Bromwasserstoff aus Deoxycodain zu erzeugen; er erhielt nicht die gewünschten Resultate, woraus erhellt, dass das Deoxycodain — angenommen, die Bildung dieses Körpers geht jener des Deoxymorphins voran — im Momente der Entstehung leichter angegriffen wird als sonst.

Hr. Stenhouse hat in einer früheren Nummer der „Chemical News“ einige Notizen über die Chlorsubstitutionsproducte des Orcins veröffentlicht. Er erwähnt daselbst, dass er Pentachlororcine, $C_7H_3Cl_5O_2$, dargestellt habe, welches mit Jodwasserstoffsäure behandelt Trichlororcine, $C_7H_3Cl_3O_2$, liefert. Er hat ferner durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Kalk auf in Salzsäure gelöstes Orcin unterchlorigsaures Pentachlororcine, $C_7H_3Cl_5O_2 \cdot HClO$, erhalten. Der Verfasser hat nun jüngst einiges über die Amidoderivate des Orcins mitgetheilt. Reducirt man Trinitroorcine mittelst Natriumamalgams, so erhält man Triamidoorcine, $C_7H_3(NH_2)_3O_2$; nimmt man aber die Reduction mittelst Zink und verdünnter Salzsäure vor, so werden nebst dem obigen Amidokörper noch einige intermediäre Amidverbindungen erzeugt. Durch Oxydation entsteht aus dem Triamidoorcine das Amidodiimidoorcine, $C_7H_3(NH_2)(NH)_2O_2$. Setzt man die farblose alkalische Lösung von Triamidoorcine (dieses erhalten durch Reduction des Trinitroorcins mittelst Natriumamalgams) der Luft aus, so absorbirt dasselbe sehr schnell Sauerstoff und nimmt eine prachtvoll blaue Farbe an. Aus dieser Lösung wird durch überschüssigen Zusatz von Schwefelsäure schwefelsaures Amidodiimidoorcine in dunkelrothen brillanten Schuppen gefällt. Wendet man statt der Schwefelsäure zum Ausfällen Salzsäure an, so erhält man das salzsaure Salz derselben Base in dunkelbraunen, feinen, seidenglänzenden Nadeln, und aus diesem Salze kann durch Ammoniak die Base selbst, das Amidodiimidoorcine abgeschieden werden.

Berichtigungen.

In No. 10 Seite 562 Zeile 16 v. o. anstatt C^3H^4 lies: C^3H^7
 C^3H^4
Seite 563 Zeile 10 v. o. anstatt Monochloräther lies: Monochloraceton.
Seite 554 Zeile 28 v. o. anstatt schwer lies: schwerer.

Nächste Sitzung: Montag, 10. Juli.

Sitzung vom 10. Juli 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden als auswärtige Mitglieder gewählt

die Herren:

E. Blankenhorn, Docent, Karlsruhe,

L. Dressel, Professor, Quito,

Milne aus Glasgow, Bonn,

A. Schertel, Leipzig,

Upmann, Dr. phil., Leipzig,

Ad. Zimmermann, London.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Platincyanide und Tartrate des Berylliums, Inaug. Dissertat. von Friedr. Toczynski.

Mittheilungen.

187. L. Barth und C. Senhofer: Ueber Disulfobenzoëssäure und eine neue Dioxybenzoëssäure.

(Mittheilung aus dem Univ.-Laboratorium in Innsbruck; eingegangen am 8. Juli, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

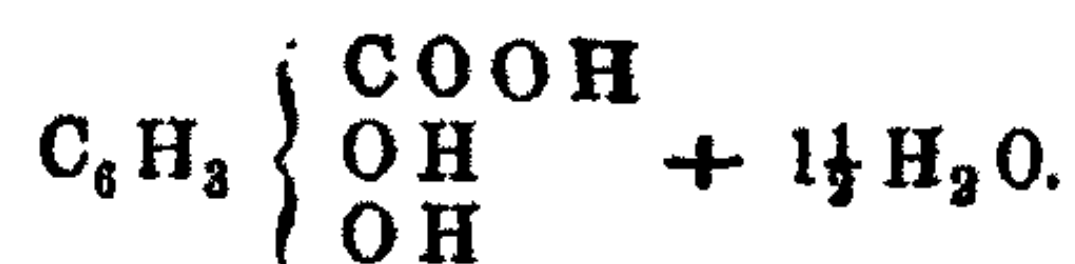
Durch Einschliessen von Benzoëssäure mit Vitriolöl und wasserfreier Phosphorsäure in Glasröhren und Erhitzen auf 250° ist es uns gelungen, gleichzeitig zweimal den Rest SHO_3 in das Moleöl der Benzoëssäure einzuführen. Der braune Röhreninhalt, mit etwas Wasser vermischt, setzt nach einiger Zeit grosse farblose Prismen ab, die von der Schwefelsäure befreit äusserst zerfliesslich sind. Zur Darstellung der reinen Sulfosäure wird die schwefelsäurehaltige Masse mit kohlen-saurem Baryt erhitzt, vom schwefelsauren Baryt filtrirt, das Filtrat vorsichtig mit Schwefelsäure behandelt und die entstandene Lösung der freien Sulfosäure verdampft.

Man erhält so nach dem Trocknen im Vacuum eine äusserst hygroskopische Krystallmasse, die bei 130° getrocknet noch Wasser zurückhält und der Formel



entspricht. Die Säure giebt grösstentheils gut krystallisirte Salze. Es wurden dargestellt und analysirt: das Silber-, Kupfer-, Cadmium-, Baryt-, Kali- und Natronsalz.

Schmilzt man das Kalisalz mit überschüssigem Aetzkali, so nimmt Aether aus der angesäuerten Schmelze eine neue Säure auf, die wir Dioxybenzoësäure nennen. Sie krystallisirt in zolllangen Prismen, ist sehr löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, und unterscheidet sich von der isomeren Protocatechusäure ausser durch ihre Krystallform auch dadurch, dass sie die grüne Färbung mit Eisenchlorid nicht giebt, und von Bleizucker nicht gefällt wird. Ihr Schmelzpunkt liegt über 220°. Dabei zersetzt sie sich zum Theil. Lufttrocken entspricht sie der Formel:



Ihr Krystallwasser verliert sie bei 105°. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, löst sie sich zu einer rothen Flüssigkeit, die auf Wasserzusatz ein grünes Pulver fallen lässt.

Ihre Salze krystallisiren sämmtlich gut. Auch den Aethyläther und ein Bromproduct erhält man in schönen Krystallen. Zur Controle wurde das Silber-, Cadmium-, Kupfer-, Baryt- und Natronsalz, der Aether und die bromirte Säure analysirt.

Bei der trockenen Destillation liefert die Säure keines der bekannten Bihydroxybenzole, sondern geringe Mengen eines krystallinischen gelben Körpers, dessen Formel bis jetzt nicht mit Sicherheit anzugeben ist, und der wahrscheinlich identisch ist mit dem Körper, den man aus der Säure beim Behandeln mit Schwefelsäure erhält.

Dieser ursprünglich dunkelgrüne Körper wird beim Reinigen, Auswaschen, Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser hellgrün, nach dem Trocknen fast gelb, zeigt ähnliche Krystallform wie der gelbe, durch Destillation erhaltene, schmilzt wie dieser noch nicht bei 320° und löst sich wie dieser in Alkalien und Schwefelsäure mit rother Farbe. Auch über seine Formel wagen wir noch keine Mittheilung zu machen. Wir werden den Körper in grösserer Menge darstellen und weitere Versuche damit anstellen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass der Versuch, aus der Disulfobenzoësäure durch Schmelzen mit ameisensaurem Kali, nach der Methode von V. Meyer, eine Tricarbonsäure darzustellen, nicht das erwünschte Resultat gab, indem dabei wie aus Monosulfobenzoësäure nur Isophtalsäure erhalten wurde.

188. L. Barth: Ueber die Darstellung der Protokatechusäure aus Oxybenzoëssäure und die Constitution der ersteren.

(Mittheilung aus dem Univ.-Laboratorium in Innsbruck; eingegangen am 8. Juli, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In früheren Arbeiten habe ich ausgeführt, dass Protokatechusäure sowohl aus Paraoxybenzoëssäure als auch aus Oxybenzoëssäure entstehen kann. Remsen hat nun gezeigt, dass nach meinem Verfahren dargestellte Oxybenzoëssäure stets etwas Paraoxybenzoëssäure beigemischt enthält, und ich muss diese Beobachtung bestätigen. Fittig setzt nun Zweifel in die Entstehung der Protokatechusäure aus Oxybenzoëssäure, indem er glaubt, erstere Säure verdanke ihren Ursprung der beigemischten Paraoxybenzoëssäure.

Obwohl ich mir bewusst war, zu meinen Versuchen reines Material verwendet zu haben, stellte ich doch nochmals ganz reine Oxybenzoëssäure dar, führte sie in die Sulfosäure über und zersetzte diese mit Kali. Ich erhielt, wie ich erwartete, wieder Protokatechusäure. Daneben stellte ich aus Sulfoparaoxybenzoëssäure ebenfalls Protokatechusäure dar und fand, dass hierbei die Ausbeute viel schlechter ist, als aus Sulfanissäure, Bromanissäure und Jodparaoxybenzoëssäure. Es bildete sich daneben noch eine schwerer lösliche Säure mit rother Eisenreaction, die ihre Entstehung wahrscheinlich einer isomeren Sulfosäure verdankt, und über die ich hoffe in Kürze berichten zu können.

Nimmt man daher die Stellung der Paraoxybenzoëssäure zu 1—4 und der Oxybenzoëssäure zu 1—3 an, so musste wohl die der Protokatechusäure 1—3—4 sein. Dass beim Schmelzen mit Kali leicht statt der erwarteten, isomere Verbindungen entstehen, wie Hübner und jüngst wieder Friedburg behauptete, scheint mir durch die Erfahrung nicht gerechtfertigt. Orthobrombenzoëssäure giebt beim Erhitzen mit Kali neben Spuren von Salicylsäure über 70 Procent der theoretischen Menge Oxybenzoëssäure*) und das Beispiel der Phenolmetasulfosäure, die beim Erwärmen ihrer Lösung schon in Parasäure übergeht, und womit man die Leichtigkeit, mit der solche Umsetzungen häufig vor sich gehen, demonstrieren will, scheint mir, auf die Reaction mit schmelzendem Kali angewendet, nicht am Platze, da gerade bei dieser Reaction aus der Metaverbindung immer Brenzkatechin und niemals das der Parareihe entsprechende Resorcin entsteht. Fittig hält die Stellung 1—3—4 in der Protokatechusäure für nicht richtig, weil diese bei der trockenen Destillation stets Brenzkatechin erzeugt.

Ich habe nun Protokatechusäure der verschiedensten Abstammung (aus Nelkenöl, aus Sulfoanissäure, aus Chinasäure mit Brom) für sich

*) Vergl. auch v. Richter, Zeitschrift für Chemie 1869, S. 457.

oder mit Bimstein etc. destillirt und auch stets nur Brenzkatechin daraus erhalten. Ich habe auch Hydrochinon mehrmals für sich und mit Sand gemischt destillirt, aber niemals eine Umsetzung desselben in Brenzkatechin beobachten können. Wenn man daher nicht eine Umlagerung (und das ist nicht wahrscheinlich) im Entstehungszustande annehmen will, so muss man entweder Oxybenzoësäure als 1—2 annehmen, oder umgekehrt im Brenzkatechin eine benachbarte Lagerung der Hydroxyle. Damit würde dann Hydrochinon 1—3 werden. Ein directer Beweis für die Stellung 1—2 im Hydrochinon ist noch nicht geliefert, und wenn man will, ist gerade die Bildung von Protokatechusäure aus Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure, und die Thatsache, dass aus der erstgenannten Säure nur Brenzkatechin entsteht, ein indirecter Beweis für die Stellung der Hydroxyle 1—3 im Hydrochinon.

Ein Versuch, den ich nur mit kleinen Mengen anstellen konnte, phenolmetasulfosaures Kali durch Schmelzen mit ameisensaurem Salz in Salicylsäure oder Oxybenzoësäure überzuführen, wodurch die Stellung des Brenzkatechins zu einer der beiden Oxy Säuren präcisirt worden wäre, lieferte ein negatives Resultat. Ich beabsichtige ihn mit grösseren Quantitäten zu wiederholen.

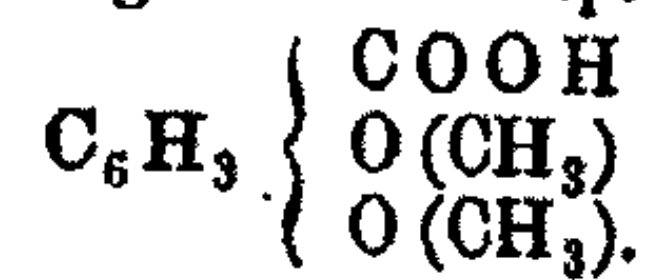
189. Rudolf Koelle: Ueber Bimethyl- und Diaethylprotokatechusäure.

(Mittheilung aus dem Univ.-Laboratorium in Innsbruck; eingegangen am 8. Juli, vorgelesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer Notiz hatte Malin angezeigt, dass er die genannten Säuren darzustellen und zu untersuchen beabsichtige. Er ist leider kurze Zeit nachher seinen Arbeiten durch den Tod entrissen worden, und ich habe es daher unternommen, diese Untersuchung durchzuführen.

Zur Darstellung der Bimethylprotokatechusäure schliesst man 1 Gramm Protokatechusäure, 4 Gramm Jodmethyl und 1 Gramm reines Kali mit Methylalkohol in Röhren ein und erhitzt einige Stunden lang auf etwa 140°. Man filtrirt vom ausgeschiedenen Jodkalium, verdampft den Alkohol auf dem Wasserbade und kocht den öligen Rückstand einige Zeit mit verdünnter Natronlauge. Nach dem Erkalten wird mit Schwefelsäure angesäuert und dadurch eine flockige Ausscheidung der neuen Säure erhalten. Man schüttelt mit Aether und krystallisirt den Rückstand des Aetherausatzes mehrmals aus Wasser um. Man erhält so glänzende, weisse Nadeln, die frei von

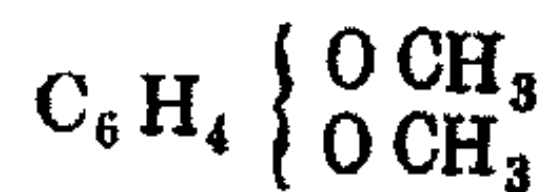
Krystallwasser sind und die charakteristische Eisenreaction der Protokatechusäure nicht mehr zeigen. Sie entsprechen der Formel



Ihr Schmelzpunkt liegt bei 170—171°.

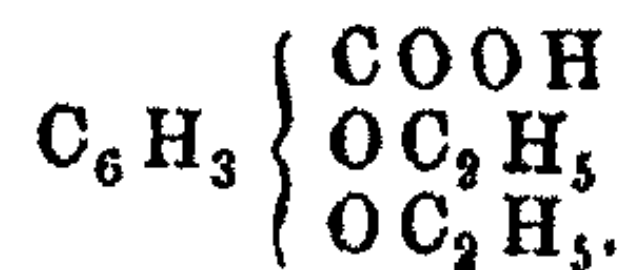
Zur Bestätigung der Formel wurde das Silber-, Baryt- und Natriumsalz untersucht, die sämmtlich krystallisiren.

Durch Destillation mit Kalk erhält man ein Oel von vanilleartigem Geruch zwischen 210—220° siedend, das der Analyse nach die Formel



besitzt. Es giebt eine schön grüne Eisenreaction, reducirt Silberlösung, giebt aber mit Ammoniak keine krystallinische Verbindung. Mit dem Kreosol und Veratrol ist es demnach nur isomer. Die Ausbeute an diesem Methyläther des Brenzkatechins ist sehr gering.

Diäthylprotokatechusäure, ganz ähnlich wie die vorige dargestellt, bildet ebenfalls weisse glänzende Krystallnadeln, ohne Krystallwasser, die bei 149° schmelzen und gleichfalls keine Reaction mit Eisenchlorid zeigen. Ihre Formel ist



Diese Formel wurde durch das Silber-, Baryt- und Kalisalz controllirt. Auch diese Salze krystallisiren leicht.

Das Product der Destillation mit Kalk ist dem der vorigen Säure sehr ähnlich. Es giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Farbenreaction. Der Geruch ist angenehm aromatisch. Sein Siedepunkt liegt höher als der der Methylverbindung, konnte jedoch nicht genau bestimmt werden. Beim längern Stehen erstarrt das Oel krystallinisch.

Beide Säuren geben endlich krystallinische Bromproducte.

Innsbruck, im Juni 1871.

190. A. Horstmann: Zur Theorie der Dissociation.

(Eingegangen am 9. Juli; verl. in der Sitzung von Ern. Wichelhaus.)

Zwei Wege wurden bisher von mir eingeschlagen, um den Zusammenhang aufzufinden, welcher bei Dissociationserscheinungen zwischen der Temperatur und den andern in Betracht kommenden Grössen (Grad der Zersetzung, Zersetzungstension u. s. w.) stattfinden muss. Der eine beruhte auf einer Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung*), der andere benutzte direkt die Formeln der mechan. Wärmetheorie.**)

*) Diese Berichte I, 210.

***) Ann. Ch. Ph. VIII. Suppl. Bd. 112.

Beide führen nicht unmittelbar zum Ziele in einem Fall, über welchen H. St. Claire Deville vor einiger Zeit numerische Beobachtungsdaten veröffentlicht hat, bei der Einwirkung von Wasserdampf auf Eisen*): der erste nicht, weil bei dem verschiedenen Aggregatzustand der reagirenden Körper nur eine beschränkte Anzahl von Moleculen, welche nach unbekanntem Gesetz mit der Temperatur wechselt, sich an der Reaction bethelligt; der zweite nicht, weil bei der Reaction keine Volumänderung eintritt.**) Ich will zeigen wie man hier zu einem befriedigenden Resultate gelangen kann.

Bezüglich der Art, wie die betreffenden Versuche angestellt sind, verweise ich auf die Abhandlung und bemerke nur, dass sich in einem abgeschlossenen Gefässe über dem Eisen und Eisenoxyd zwischen dem Partialdruck des Wasserdampfs und des Wasserstoffs ein bestimmtes Verhältniss herstellt, welches von der Temperatur abhängig, von der Menge des Eisens und Eisenoxyds und von dem absoluten Druck der Gase aber, soweit die Genauigkeit der Versuche reicht, unabhängig ist. Die folgende Zusammenstellung enthält die Beobachtungsergebnisse, soweit sie hier in Betracht kommen. Es bezeichnet darin p_1 den Partialdruck des Wasserstoffs und p_2 den Partialdruck des Wasserdampfes.

Tabelle I.

Temp.	p_1	p_2	$p_1 : p_2$	p_1	p_2	$p_1 : p_2$	p_1	p_2	$p_1 : p_2$
200°	95,9 ^{mm}	4,6 ^{mm}	20,85	—	4,6 ^{mm}	—	195,3 ^{mm}	9,7 ^{mm}	20,13
265	64,2	"	13,96	—	"	—	219,4	15,7	13,97
360	40,4	"	8,78	44,2 ^{mm}	"	9,61	76,3	9,5	8,03
440	25,8	"	5,61	27,3	"	5,93	57,9	10,1	5,73
860	12,8	"	2,87	13,8	"	2,89	23,9	13,0	1,84
1040	9,2	"	2,00	8,9	"	1,93	19,1	12,7	1,50
1600	5,1	"	1,11	5,1	"	1,11	11,7	16,3	0,72

Tabelle II.

Temp.	Mittel.	Rechnung.
	$p_1 : p_2$	$p_1 : p_2$
200°	20,49	23,07
265	13,96	14,01
360	8,62	8,11
440	5,75	5,75
860	2,34	2,08
1040	1,74	1,65
1600	0,92	1,06

*) Compt. rend.

**) Vgl. a. a. O. S. 131.

Das Zustandekommen eines constanten Verhältnisses zwischen H_2 und H_2O bei constanter Temperatur erklärt sich, wie bei allen Dissociationserscheinungen, durch die Pfaunder'sche Hypothese, es werden in gleicher Zeit ebensoviel Wassermoleküle zersetzt als gebildet. Es ist nämlich die Zahl der H_2 -Moleküle, welche in der Zeiteinheit auf das Eisenoxyd treffen, nach der dynamischen Gastheorie, proportional mit dem Partialdruck p_1 des Wasserstoffs. Von diesen wird ein von der Temperatur abhängiger Bruchtheil wirklich oxydirt. Die Zahl der entstehenden H_2O -Moleküle lässt sich daher darstellen durch $k_1 p_1$, wenn k_1 eine Function der Temperatur ist. In derselben Weise soll p_2 den Partialdruck des Wasserdampfes und $k_2 p_2$ die Zahl der H_2O -Moleküle, welche in der Zeiteinheit reducirt werden, darstellen. War im Anfang eines der beiden Gase im Ueberschuss vorhanden, so vermehrt sich der Partialdruck des andern so lange, bis $k_1 p_1 = k_2 p_2$; oder $\frac{p_1}{p_2} = \frac{k_2}{k_1}$ geworden ist.

Man kann sich nun vorstellen, dass im Momente der Umsetzung bei beiden Reactionen eine moleculare Verbindung $feOH_2$ entsteht, welche aber sofort wieder zerlegt wird und zwar je nach der Temperatur und anderen unbekanntem Umständen, entweder in fe und H_2O oder in $feO + H_2$. Existirte diese Verbindung wirklich, so müsste sowohl der Druck des Wasserstoffs als der des Wasserdampfes nach demselben Gesetze mit steigender Temperatur zunehmen, wie es für den Druck der Kohlensäure aus kohlensaurem Kalk von den Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie gefordert wird. *)

Nimmt man nun an, dass jenes Gesetz auch noch in unserm Falle gilt, wo die moleculare Verbindung nur vorübergehend existirt, so kann man angeben, wie sich das Verhältniss $p_1 : p_2$ mit der Temperatur ändern muss.

Nach Gleichung III. (S. 121) der angeführten Abhandlung nimmt der Druck eines Gases, welches durch die Wärme bei der absoluten Temperatur T aus einer solchen Verbindung frei gemacht wird, um

$$dp = dT \frac{Q}{AT\delta v}$$

zu, wenn die Temperatur um dT steigt. A bedeutet in dieser Gleichung das mechanische Aequivalent der Wärme; δv das Volum des freiwerdenden Gases und Q die zur Zersetzung verbrauchte Wärmemenge. δv ist gleich gross, ob Wasserstoff oder Wasser frei gemacht wird. Ueber die Grösse von Q in beiden Fällen giebt uns die Verbrennungswärme Aufschluss. Bei der Verbindung von 16 Gewichtstheilen Sauerstoff mit Eisen werden 66100 Cal. entwickelt, mit Wasserstoff zu Wasserdampf dagegen nur 59200 Cal., die Differenz von 6900 Cal.

*) Vgl. a. a. O. S. 181 ff.

wird daher mehr verbraucht, wenn H_2O , als wenn H_2 , aus der Verbindung $FeOH_2$ losgerissen wird. Q und folglich auch dp ist grösser für den Wasserdampf; p_2 wächst rascher als p_1 . Das Verhältniss $p_1 : p_2$ muss mit steigender Temperatur abnehmen, wie die Erfahrung bestätigt.

Mit Hilfe von Gleichung IV. (S. 121 der angef. Abh.) lässt sich die Beziehung zwischen Druck und Temperatur genauer verfolgen. Dieselbe lautet:

$$U = A \left(T \frac{dp}{dT} - p \right) \delta v;$$

worin U die bei der Zersetzung zu innerer Arbeit verbrauchte Wärmemenge bezeichnet.

Nimmt man an, dass sich diese nicht mit der Temperatur ändert, und setzt man

$$\delta v = s_0 \frac{760}{273} \cdot \frac{T}{p} = R \frac{T}{p};$$

worin s_0 das Volum eines Moleculargewichtes H_2 oder H_2O bedeutet, so folgt aus jener Gleichung durch Integration

$$\lg \frac{p}{T} = C - \frac{U}{AR} \cdot \frac{1}{T};$$

worin C eine unbekante Constante ist.

Diese Beziehung gilt nach der Voraussetzung für beide Gase. Unterscheidet man die auf Wasserstoff und Wasserdampf bezüglichen Grössen, wie oben durch die Indices 1 und 2, setzt dieselben ein und zieht die entstehenden Gleichungen von einander ab, so ergibt sich, da $R_1 = R_2$ ist,

$$\lg \frac{p_1}{p_2} = C - \frac{U}{AR} \cdot \frac{1}{T};$$

wenn $C_1 - C_2 = C$ und $U_1 - U_2 = U$ gesetzt wird. Aus zwei Beobachtungen lassen sich die beiden unbekannt Constanten U und C bestimmen. Dann giebt jene Gleichung für jede Temperatur die Werthe von $\frac{p_1}{p_2}$. Die Tabelle vergleicht das Resultat einer solchen

Rechnung mit dem Mittel aus den beobachteten Werthen und zeigt, wie man sieht, eine sehr gute Uebereinstimmung.

U ergibt sich gleich -3900 cal; es stellt die Wärmemenge dar, welche mehr verbraucht wird, wenn H_2 , als wenn H_2O frei gemacht wird, und müsste nach den Angaben über die Verbrennungswärmen gleich -6900 cal sein.

Der Unterschied übersteigt nicht die Fehlergrenzen, welche durch die Unsicherheit in den Bestimmungen der Verbrennungswärmen einerseits und des Verhältnisses $\frac{p_1}{p_2}$ andererseits bedingt sind. Man muss

sich damit begnügen, dass beide Grössen dasselbe Vorzeichen haben und von derselben Ordnung sind.

Heidelberg, Juli 1871.

191. C. W. Blomstrand: Zur Frage über die Verbindungswerthe der Grundstoffe.

(Eingegangen am 9. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Ich habe früher (diese Ber. IV. Seite 40) meine Ansichten über die allgemeinen Verbindungsgesetze der Elemente, und zwar mit besonderem Hinblick auf die Ammoniakverbindungen der Metalle kurz mitgetheilt. Die interessanten Ergebnisse von Cleve's fortgesetzten Untersuchungen über die Platinbasen, worüber ich in nachfolgender Correspondenz Bericht erstatte, geben mir einen besonderen Anlass auf diese allgemeinen Fragen noch einmal zurückzukommen.

Eine theoretische Frage, worüber die Chemiker noch jetzt am schwierigsten sich verständigen zu können scheinen, ist die so oft besprochene: sind die Verbindungswerthe der Grundstoffe konstant und unveränderlich, wobei denn bisweilen einige mehr oder minder zufälliger Weise zum Theil unthätig, oder sind sie nach bestimmten Gesetzen wechselnd und veränderlich?

Um die letztere Ansicht, die mir als natürliche Folge aus der älteren chemischen Auffassung hervorzugehen schien, durch Gründe verschiedener Art zu bestätigen, wurde ich zuerst veranlasst, über die Constitution der Metall-Ammoniake und ähnlicher Stickstoffverbindungen Betrachtungen anzustellen. Es schien mir von Anfang an als unabwiesbare Thatsache, es gebe keine Möglichkeit, über diese Körper in's Reine zu kommen ohne Annahme eines besonderen 5 atomigen neben dem von Niemandem bezweifelten 3 atomigen Stickstoff.

Die von mir gegebenen Formeln für die seit lange bekannten Reiset'schen Basen haben sich allerdings durch diejenigen Basen, deren volle Erkennung wir erst Cleve's Untersuchungen verdanken, nur weiter bestätigt. Die vier Metall-Ammoniakradicale:



ergänzen sich, so zu sagen, gegenseitig. Sind jene gegeben, ist auch die Möglichkeit der letzteren zu erwarten. Mit Zugrundelegung des Diammins als Grenzscheide fehlt nur noch das Semiammin,

$\text{Pt} \begin{array}{l} \text{NH}^3 \\ \text{---} \end{array}$, um die im Voraus denkbaren Fälle der einfachen Platinbasen zu erschöpfen. Die Berechtigung der Annahme eines 5 atomigen Stickstoffs hat sich hier wie in so manchen anderen Fällen vollständig bewährt.

Aber, dachte ich, nicht nur für den Stickstoff, auch für das Metall selbst könnte das Studium der Metall-Ammoniake in fraglicher Hinsicht von Bedeutung sein. Liesse sich daraus folgern, dass z. B. das Platin ebenso entschieden 2 als 4 atomig wirkt, so wäre ein Fall gewonnen, demjenigen des Stickstoff gerade entgegengesetzt, d. h. in dem nicht der höhere, sondern der niedere Verbindungswerth in Zweifel gezogen wird.

Und allerdings bewährt sich in unzweideutigster Weise auch bei den Ammoniakbasen des Platins die Verschiedenheit der beiden seit alter Zeit bekannten Verbindungsreihen des Metalls. Sämmtliche oben genannten vier Basen geben mit Chlor und Brom höher gesättigte Verbindungen, zu welchen sie sich ganz so verhalten, wie das Oxydul und Chlorür des einfachen Metalles, PtO und $PtCl^2$, zu dem Oxyde und Chloride PtO^2 und $PtCl^4$.

Aber es liess sich nicht verkennen, dass hier ein Fall vorlag, wobei die unverkennbare Thatsache in mehr als einer Weise sich erklären liess. Die Existenz eines Platosums neben dem Platinium, sei es im Chlorüre neben dem Chloride des Metalles oder in dem Chloride $PtAk^1Cl^2$ neben $PtAk^1Cl^4$, nöthigt allerdings nicht unbedingt zur Annahme eines 2atomigen Metalles. Die grössere Einfachheit derselben ist ja kein Beweis für ihre Richtigkeit.

Am Schlusse meiner oben citirten Mittheilung machte ich beiläufig die Bemerkung, dass noch nicht beendete Versuche Cleve's „eine Andeutung davon zu geben scheinen, dass vielleicht die Formel des Plato-Semidiammins verdoppelt werden muss.“ Ich sah es sehr wohl ein, als ich diese Worte niederschrieb, dass, wenn wirklich dem so wäre, wichtige Gründe gegen die 2-Atomigkeit des Metalles zu erwarten sein könnten. Die nöthig befundene Verdoppelung der Formel jener Base konnte vielleicht Andere zur Verdoppelung der übrigen Platosumbasen nöthigen, und die Platinammoniake würden so vielleicht, statt die besonderen Verbindungswerthe des Metalles zu bestätigen, der vielfach ausgesprochenen Ansicht zur besonderen Stütze dienen, dass nämlich die nach der gewöhnlichen Schreibweise 2atomigen Metallverbindungen nicht 2-, sondern 4-atomig seien, z. B. Eisenchlorür nicht $FeCl^2$ ($Fe = 56$) sondern Fe^2Cl^4 , das Platinchlorür nicht $PtCl^2$ sondern Pt^2Cl^4 u. s. f. Es wären Verbindungen hier wie in den Chloriden von entschieden 4atomigen Metallen, und zwar in derselben Weise wie z. B. das Aethylen C^2H^4 vollständig gesättigt ist, indem sich die Atome mit 2 und 2 Einheiten an einander binden.

Ich wartete deshalb mit besonderem Interesse die weiteren Mittheilungen Cleve's über diesen Gegenstand ab.

Wie jetzt die Ergebnisse der Untersuchung weiter fortgeführt vorliegen, ist der Stand der Dinge ein wesentlich anderer geworden.

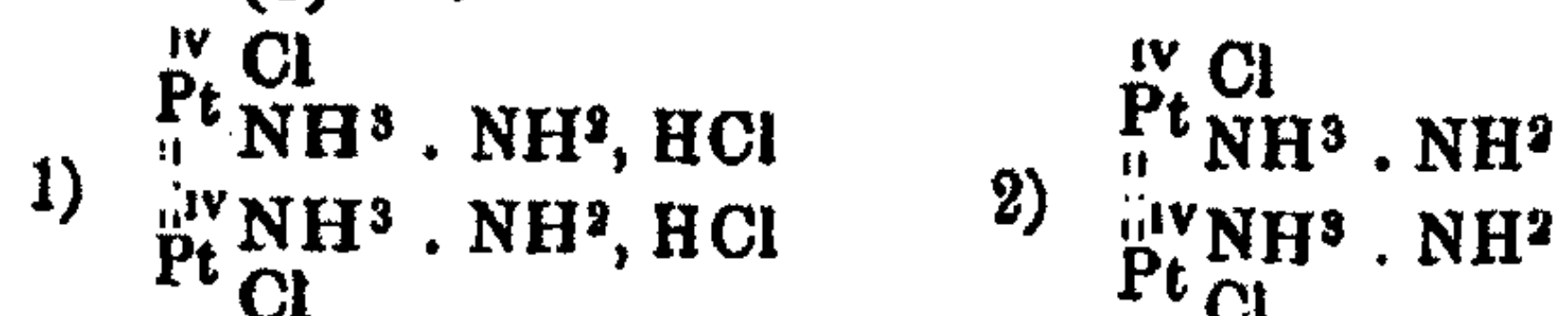
Die Wageschale hat sich wiederum zum Vortheile der besonderen 2-Atomigkeit des Platins geneigt.

Die Entdeckung der Diplatinbase konnte zur Entscheidung der Frage in keiner Weise beitragen. Man ging von einem 4atomigen Platin aus. Dass Pt^2 hier aus derselben Ursache 6atomig wirkte, wie C^2 im Aethylchloride C^2H^5Cl , war über jeden Zweifel erhaben.

Ganz anders ist es der in jeder Hinsicht höchst interessanten Diplatosumbase, worüber ich in nachfolgender Correspondenz die bisherigen Erfahrungen Cleve's kurz erwähne. Ich gebe dort auch die vorzüglicheren Gründe an, weshalb ich die Constitution des Körpers in wesentlich anderer Weise aufzufassen geneigt bin, als in der vom Verfasser selbst vorgeschlagenen.

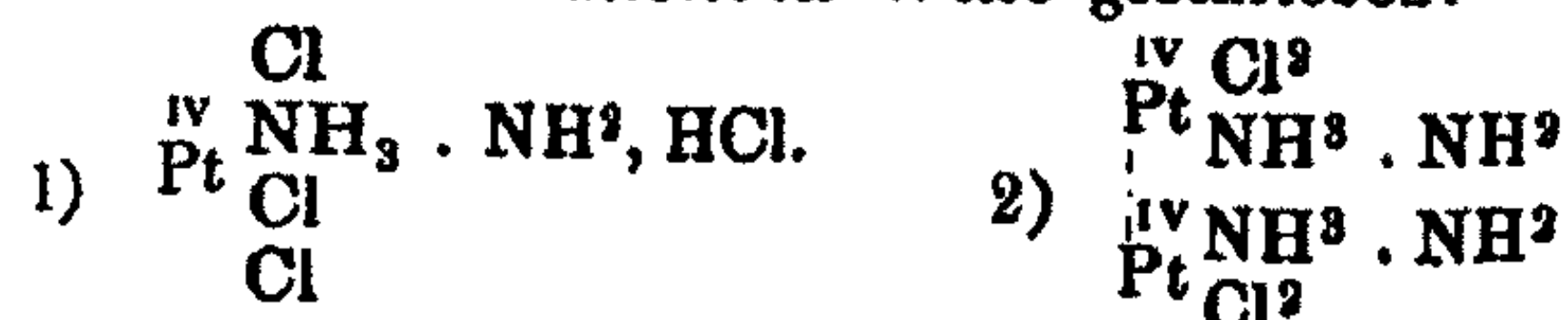
Möge die eine oder die andere Formel der von uns gegebenen die richtigere sein, jedenfalls scheint mir die Existenz dieser merkwürdigen Base sehr entschieden gegen die Annahme zu sprechen, dass, was wir Platosum nennen, überhaupt ein kombiniertes Pt^2 ausmache.

Vergleichen wir zunächst das Chlorid der fraglichen Base — nach Cleve's Auffassung geschrieben (2) — mit demjenigen des Platosemi-diammins, woraus sie unter Verlust von Chlor entsteht, aber — statt $Pt \begin{smallmatrix} NH^3NH^3Cl \\ Cl \end{smallmatrix}$, so geschrieben, wie die soeben berührte Ansicht es fordert (1) —.



Es wären Körper, sowohl rücksichtlich des Platins wie des Stickstoffs, ganz desselben Baues, nur, was kaum zu begreifen wäre, darin verschieden, dass der letztere in keiner Weise HCl an NH^2 aufzunehmen vermag. Und doch weichen die Eigenschaften höchst wesentlich von einander ab. Jener gelb, in Wasser löslich, dieser schwarz, unlöslich, u. s. w. Jedenfalls können die Formeln nicht beide richtig sein, wohl aber beide unrichtig.

Mit Chlor geben beide wie gewöhnlich höher gesättigte Verbindungen. Sie wären nach derselben Weise geschrieben:

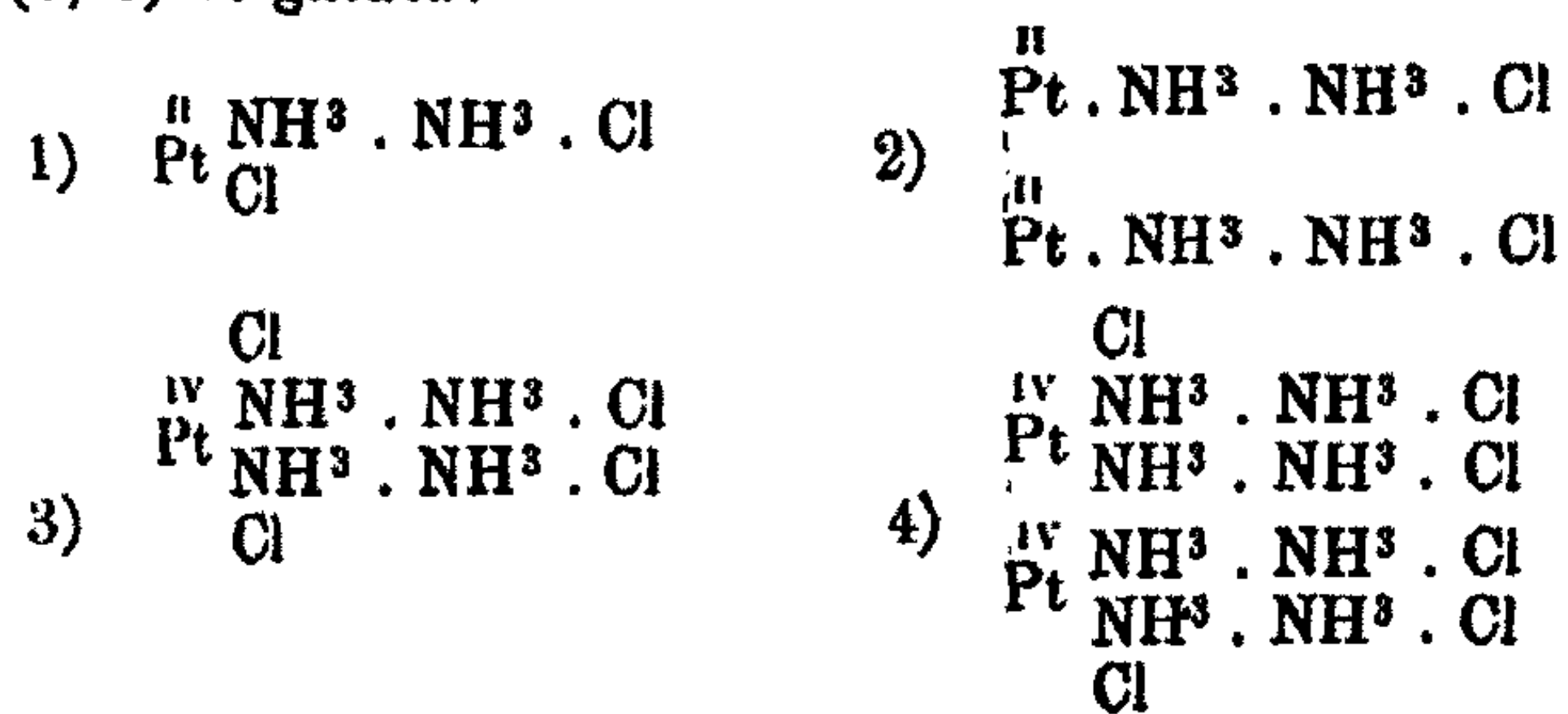


Wäre wirklich die zuerst angeführte dieser Verbindungen, sowie die früher bekannten Platindiammin- oder Platinammin-Complexe, wie es hier angenommen wird, aus vorherigen Diplatinverbindungen (mit Pt^2) entstanden, so wäre es schwierig zu verstehen, warum man bei Einwirkung von Chlor auf diese anfänglichen Körper nie die Zwischenstufe angetroffen hat, worin wie in jener Verbindung (2) oder in dem

auch ganz beständigen Diplatindiammine die Platinatome noch mit einer Einheit an einander gebunden ein gemeinschaftliches Ganzes bilden.

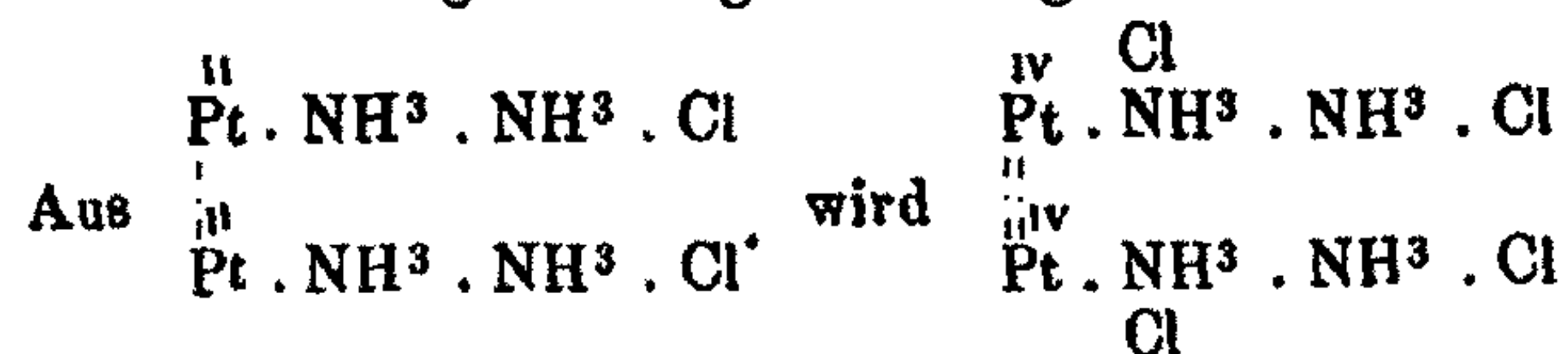
Nehmen wir nun nach meinem Vorschlage das fragliche schwarze Chlorid nicht als 4-, sondern 2atomig an, so erklären sich die thatsächlichen Verhältnisse in viel einfacherer Weise. Es giebt aber dann noch weniger Anlass, die gewöhnlichen Platosumbasen als Condensationsprodukte (mit Pt^2) zu betrachten.

Das Peyron'sche Chlorid nach gewöhnlicher Auffassung (als einfache Pt-Verbindung) geschrieben (1) und das davon abgeleitete Chlorid (2) wären demnach, mit den entsprechenden Platindiamminbasen (3, 4) verglichen:



In beiden Fällen wird eine Verwandtschaftseinheit des Platins statt eines Chloratoms wirksam. Dem Diplatinicum in diesem entspricht das Diplatosum in jenem. Bei Einwirkung von Chlor auf das Diplatindiamminchlorid (4) kann nur in einer Weise Veränderung (ohne vollständige Zersetzung des Ganzen) erfolgen, nämlich die Platinatome werden von einander gerissen unter Entstehung des Chlorides der Gros'schen Base $Pt(aa)^2 Cl^4$. Meines Wissens ist dieser Versuch nicht ausgeführt. Bei der entsprechenden Cyanverbindung geht er jedenfalls leicht von Statten.

Bei der durch Condensation entstandenen Platosumbase müssen dagegen, als erstes Stadium der Einwirkung die vorher ruhenden Verwandtschaftseinheiten zur Thätigkeit gerufen werden, und zwar zunächst ohne Aufhebung der vorigen Bindung der Atome:



oder nach der früher von mir benutzten graphischen Berechnungsweise für die chemisch thätigen Angriffspunkte:



Es wären bei weiterer Einwirkung des Chlores noch zwei Producte denkbar, nämlich zunächst das Chlorid des noch unbekanntes Di-

platinsemidiammins $\text{Pt}^2 (\text{a. a})^2 \text{Cl}^6$, endlich dasjenige des gewöhnlichen Platinsemidiammins Pt a. a Cl^4 .

Dass diese Ueberführung, wie es die bis jetzt angeführten Versuche anzuzeigen scheinen, wenigstens nicht ohne Schwierigkeit gelingen möchte, stimmt ganz gut mit der kaum verkennbaren Erfahrung, dass die Bindung zweier Atome desselben Körpers besonders dann eine grössere Festigkeit anzeigt, wenn dabei auch die Angriffspunkte theilhaft sind, die der niederen Sättigungsstufe angehören oder die ich mit andern Worten auch als intraradicale bezeichnet habe, wie z. B. der Kohlenstoff $\overset{\text{IV}}{\text{C}}-\overset{\text{IV}}{\text{C}}$ in den Phenylkörpern, das Chlor $\overset{\text{III}}{\text{Cl}}-\overset{\text{III}}{\text{Cl}}$ in den Doppelchloriden, der condensirte Stickstoff $\overset{\text{III}}{\text{N}}-\overset{\text{III}}{\text{N}}$, welcher eine grosse Beständigkeit zeigt, während $\overset{\text{III}}{\text{N}}-\overset{\text{IV}}{\text{N}}$ leicht zersplittert wird u. s. w.

Die Bedeutung der wechselnden Sättigungs-Capacität spricht sich, meiner Ansicht nach, besonders darin aus, dass die intraradicale Angriffspunkte chemisch anders wirken, als die extraradicale oder dass, wie es mir sehr natürlich scheint, die Verbindungskraft sich in anderer Weise äussert, wenn sie in wenigen Punkten thätig ist oder sich auf mehrere vertheilt (z. B. in $\overset{\text{II}}{\text{Mn}}$ mehr entschieden positiv als in $\overset{\text{IV}}{\text{Mn}}$, in $\overset{\text{II}}{\text{S}}$ mehr negativ als in $\overset{\text{IV}}{\text{S}}$ u. s. w.).

Wie ich schon früher bemerkt habe (gelegentlich der Frage über die Nomenclatur der Platinbasen), lassen sich auch in dieser Hinsicht aus dem Studium der Platinbasen wichtige Schlüsse ziehen in Bezug auf die Verbindungswerthe des Metalles. Wollte man, wie es jetzt gewöhnlich geschieht, den Angriffspunkten des mehratomigen Elementes eine in keiner Weise verschiedene Wirkungsart anrechnen, so wäre es schwierig zu verstehen, weshalb es noch nicht geglückt ist, den Stickstoff des Ammoniaks an andere Punkte des Platins zu binden als an diejenigen zwei, welche im Platinchlorüre thätig sind, und doch kennen wir schon, diejenigen auf der höheren Verbindungsstufe mitgerechnet, etwa ein Dutzend verschiedener Platinbasen.

Die Ergebnisse von Cleve's Untersuchungen sind besonders deshalb von vorzüglichem Interesse, weil sie einen entschiedenen Beweis liefern, dass das Platin in einer an den Kohlenstoff erinnernden Weise die Fähigkeit besitzt, mit combinirten Atomen oder, um so zu sagen, an sich selbst gepaart aufzutreten. Ich habe durch diese Bemerkungen andeuten wollen, dass daraus keinesweges mit Nothwendigkeit zu folgern ist, dass auch diejenigen Verbindungen, die wir gewohnt sind als ungesättigte Verbindungen des einfachen Metalles zu betrachten; in derselben Weise Condensationsproducte sein müssen. Die neu entdeckten Thatsachen erklären sich nicht nur am einfachsten, sondern, wie es mir scheint, auch nach unserer bis jetzt gewonnenen Erfahrung am angemessensten, wenn wir, kurz gesagt, noch wie

früher das Platinoxydul eher mit dem Kohlenoxyd CO, als mit dem Aethylen C²H⁴ vergleichen.

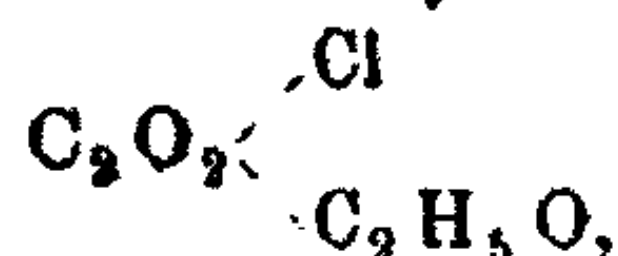
Uebrigens braucht kaum erwähnt zu werden, dass sich auch die Aethylentheorie, um diesen Ausdruck zu benutzen, auf die neuerkann-ten Basen konsequent durchführen lässt. Man braucht nur die Formeln zu verdoppeln. Schreibt man z. B. das Peyron'sche Chlorid Pt²(aa)²Cl², so würde dessen schwarzes Derivat (nach meiner Ansicht von der Bindung der Chloratome) Pt⁴(aa)⁴Cl⁴ sein. Es wäre, etwa dem Diacetylen entsprechend, eine 4atomig wirkende geschlossene Kette von 4 Platinatomen mit abwechselnd doppelter und einfacher Bindung u. s. w. Allerdings würden dabei die Zahlenwerthe ziemlich hoch, besonders wenn von denjenigen Condensationsproducten gesprochen wird, in denen nach der älteren Schreibweise 4,8 oder mehr Platinatome angenommen werden müssen.

Würde es gelingen, z. B. von den Reiset'schen Basen Salze darzustellen, wie es mit der Gros'schen so leicht gelingt, die auf einmal 3 bis 4 einbasische oder neben einer zweibasischen 1 bis 2 einbasische Säuren erhalten, so wäre allerdings gegen die von mir vertretene Ansicht ein positiver Beweis geliefert.

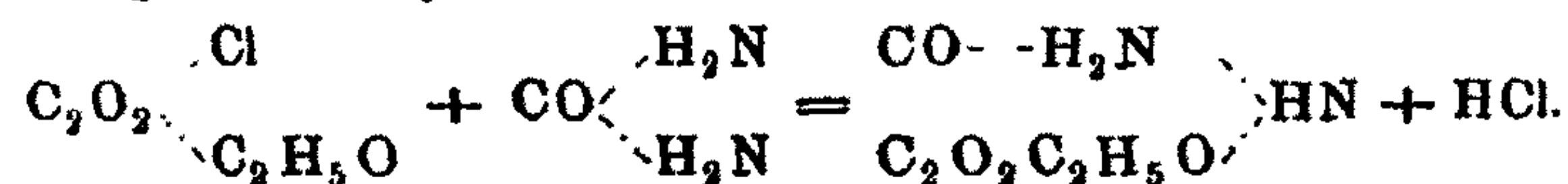
192. L. Henry: Synthese der Oxalursäure.

(Eingegangen am 10. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In meiner Notiz über das Aethyloxyoxalylchlorid,



(d. Ber. IV. S. 599) sprach ich die Hoffnung aus, dass bei der Einwirkung dieses Körpers auf Harnstoff Oxalursäure entstehen würde:



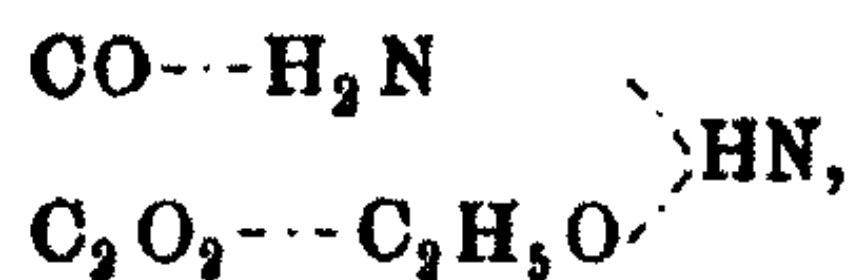
Der Versuch hat meine Hoffnung vollständig bestätigt.

Das Aethyloxyoxalylchlorid reagirt auf den Harnstoff wie die Säurechloride im Allgemeinen.

Die Einwirkung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, sie ist sehr energisch und von starker Wärmeentwicklung begleitet. Es entwickelt sich keine Salzsäure, denn dieselbe bleibt mit dem Harnstoff verbunden; man muss daher das doppelte der theoretischen Menge anwenden, sonst bleibt ein Theil des Aethyloxyoxalylchlorids unzersetzt. Man erhält bei diesem Versuch eine krystallinische harte Masse, welche man nach dem Erkalten mit Wasser oder Alkohol be-

handelt, worin sich der Ueberschuss des Harnstoffs löst und das Product zurückbleibt.

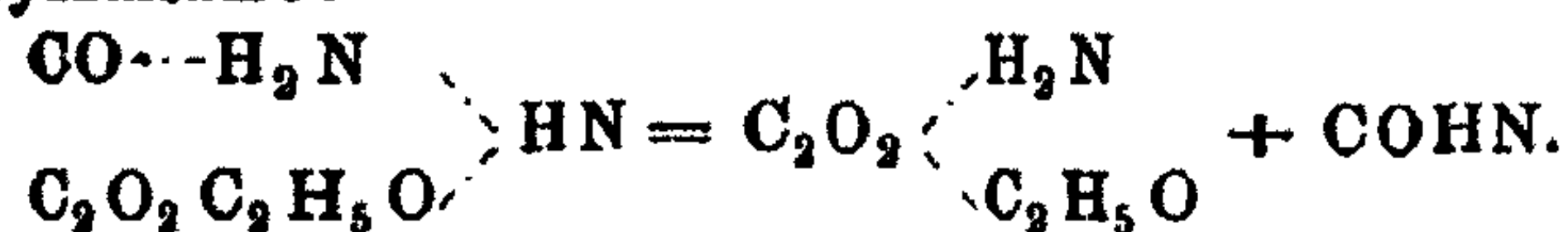
Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, erhält man das oxalursaurer Aethyl,



in Form von weissen seidenartigen, dünnen Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten. Aus Alkohol scheidet es sich als weisses krystallinisches Pulver aus. Der Körper ist geschmacklos. Er ist wenig löslich in kaltem, viel mehr in warmem Wasser, weniger löslich in Alkohol und fast unlöslich in Aether.

Säuren, Alkalien und Ammoniak lösen ihn leicht auf.

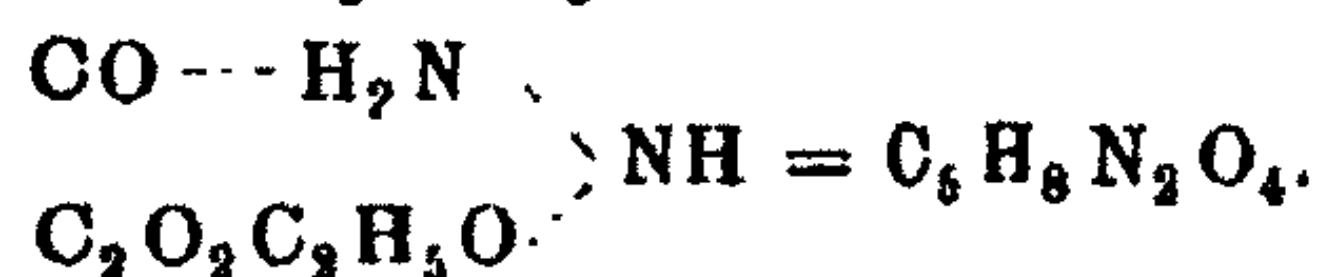
Wenn man die Substanz erhitzt, schmilzt sie bei 160—170°, indem sie sich unter Aufschäumen zersetzt; es entweicht Oxamethan, oder seine Zersetzungsproducte, und es bleibt ein fester Rückstand von Cyanursäure:



Der Oxalursäureäther zersetzt sich leicht beim Kochen mit Wasser, wobei wahrscheinlich Oxalursäure entsteht. Beim Umkrystallisiren des Oxalursäureäthers erhält man Mutterlaugen, welche sauer reagiren und einen sauren Geschmack besitzen. Die Analyse des beim Verdampfen derselben erhaltenen Körpers giebt Zahlen, welche sich der Zusammensetzung der Oxalursäure nähern. Erhitzt man den Aether mit alkoholischem Ammoniak einige Zeit auf 100°, so erhält man Oxaluramid.

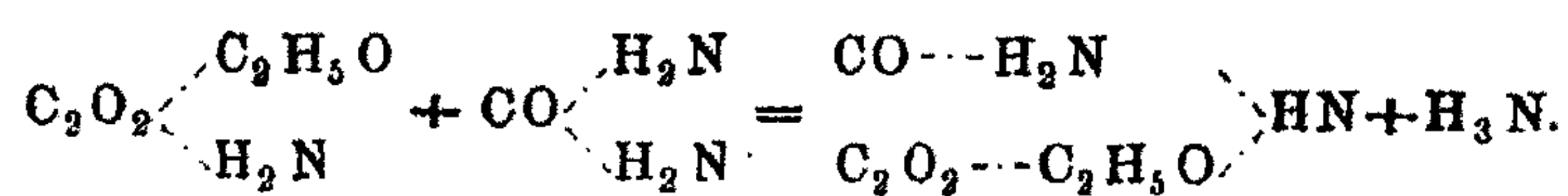
Die Analyse des oxalursaurer Aethyls hat folgende Zahlen gegeben:

- I. 0,369 Grm. Substanz, aus Wasser krystallisirt, gaben 1,022 Grm. $\text{Am}_2 \text{Pt Cl}_6$.
- II. 0,3771 Grm. desselben Körpers, aus Alkohol krystallisirt, gaben 1,0594 Grm. $\text{Am}_2 \text{Pt Cl}_6$.



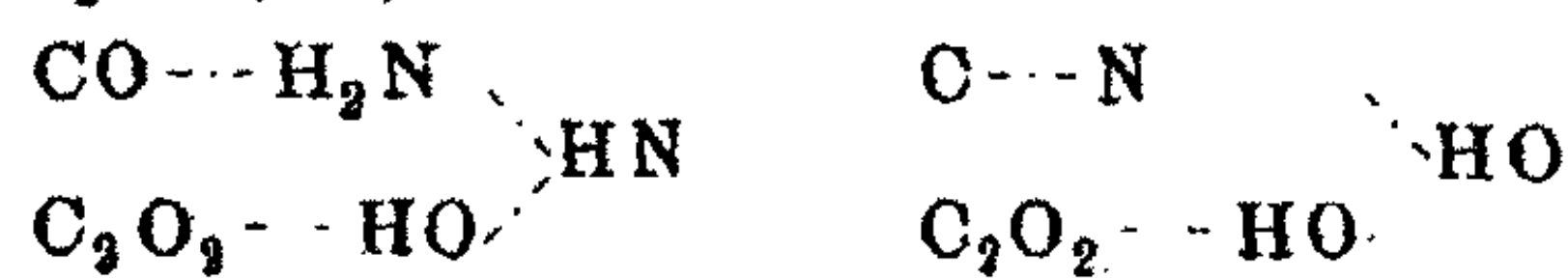
	berechnet:	gefunden:	
		I.	II.
$\text{C}_6 = 60$			
$\text{H}_8 = 8$			
$\text{N}_2 = 28$	17,50 ‰	17,38 ‰	17,63 ‰
$\text{O}_4 = 64$			
<u>160.</u>			

Ich habe ohne Erfolg versucht, Oxalursäure durch Erhitzen von Oxamethan mit Harnstoff auf 140—150° zu erhalten:



Es bilden sich jedoch Cyanursäure und andere Producte, aber kein Oxalursäure-Aethyl.

Wenn die Parabansäure wirklich das Nitril, welches der Oxalursäure entspricht, ist,



so werde ich sie ohne Zweifel bei der Einwirkung des Aethyloxyoxalylchlorids auf Cyanamid $\text{CN} \text{---} \text{H}_2\text{N}$ erhalten.

Louvain, 5. Juli 1871.

193. Alex. Naumann: Ueber die Zeitdauer der Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper.

(Eingegangen am 10. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Einige Ergebnisse einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit über Dissociationserscheinungen des carbaminsauren Ammoniums veranlassten mich zur Anstellung von Versuchen über die für Bildung von gesättigten Dämpfen fester Körper erforderliche Zeit sowie über die etwaige Dauer des Bestehens übersättigter Dämpfe derselben.

Als feste Körper, welche schon unterhalb ihres Schmelzpunktes eine beträchtlichere Dampfspannung besitzen, dienten zur Untersuchung der bei 160° schmelzende und unter gewöhnlichem Luftdruck bei 182° siedende Aderthalbchlorkohlenstoff C_2Cl_6 und das bei $79,2^\circ$ schmelzende und bei 218° siedende Naphtalin C_{10}H_8 .

Für die Versuche wurde der Hofmann'sche Dampfdruckbestimmungsapparat in der Weise abgeändert, dass der verkürzte Mantel nur wenig über diejenige Stelle des Rohrs herabging, bis zu welcher das Quecksilber bei der höchsten Beobachtungstemperatur sank. Dadurch stellte sich beim Erhitzen oder Abkühlen ein annähernd constanter Temperaturzustand des Apparats und insbesondere des Quecksilbers in viel kürzerer Zeit her. Die überschüssige feste Substanz befand sich auf der Oberfläche der Quecksilbersäule und später theilweise auch an den Wänden des Vacuums. Der Durchmesser des cylindrischen Glasrohrs betrug 16^{mm} und der von Dampf erfüllte Raum weniger als 17 CC.

Bei der Untersuchung von Aderthalbchlorkohlenstoff stellte sich eine für jede einzelne Temperatur bei gleichbleibendem Barometerstande constaute Höhe der Quecksilbersäule her in 2 bis allerhöchstens 5 Minuten nach Durchströmung des kurzen Mantels durch

Wasserdampf oder durch Alkoholdampf oder durch Wasser von 15°, in welcher Reihenfolge man auch die Temperaturen 100°, 78°, 15° nach einander wechseln liess.

Ebenso verhielt sich das Naphtalin. Dasselbe war selbstverständlich bei 100° flüssig, blieb aber hierauf beim Abkühlen auf 78° noch geschmolzen und schlug sich in flüssigen Tröpfchen an den Wänden des Vakuums nieder, während es bei 78° fest blieb, wenn die Temperatur bis dahin aufstieg.

Es erfordert demnach unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen die Herstellung der einer bestimmten Temperatur zugehörigen Dampfspannung fester Körper kaum längere Zeit als die Temperaturänderung selbst in Anspruch nimmt, sowohl beim Steigen als bei Abnahme der Temperatur und somit auch der Spannung. Die Verdampfungs- und die Rückverdichtungszeiten fester Körper im Vakuum sind sehr kurz.

Zugleich zeigt sich am Naphtalin, dass die Dämpfe derselben Substanz bei derselben Temperatur die gleiche Spannung besitzen, unabhängig davon, ob sie aus der festen oder flüssigen Aggregatform sich entwickeln und in solche übergehen.

Aus den für die verschiedenen Versuchstemperaturen beobachteten Höhen der Quecksilbersäule berechnen sich unter Berücksichtigung des Barometerstandes und einiger Fehlerquellen folgende annähernde Dampfspannungen für Aderthalbchlorkohlenstoff und Naphtalin

	bei 15°.	bei 78°.	bei 100°.	Siedepunkt.	Schmelzpunkt.
C_2Cl_6	< 1 ^{mm}	13,5 ^{mm}	31 ^{mm}	182°	160°
$C_{10}H_8$	2 ^{mm}	9 ^{mm}	20,5 ^{mm}	218°	79,2°

Giessen, 9. Juli 1871.

194. H. L. Buff: Ueber das specifische Volum des Allylkohols.

(Eingegangen am 10. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Kürzlich hat Hr. Tollens*) das spec. Gewicht des Allylkohols bestimmt und gefunden, dass dasselbe sehr genau mit dem nach Kopp berechneten übereinstimmt. Die Zahl des Hrn. Tollens stützt sich aber nur auf einen einzigen Versuch, der mit einer geringen Menge Material ausgeführt ist und durch keine anderweitige Bestimmung auf seine Zuverlässigkeit geprüft erscheint. Dadurch scheint diese jedoch über allen Zweifel gestellt zu sein, dass das Resultat des Versuches mit der Berechnung nach Kopp übereinstimmt. Kopp hat seine

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CLVIII. 104.

Zahlen für die Berechnung des spec. Volums flüssiger Verbindungen nun aber zu einer Zeit gegeben, in der die Hypothese vom Wechsel in der Valenz in ihrem jetzigen Sinne der Betrachtung noch nicht unterlag. Seitdem habe ich versucht diese Hypothese in Beziehung zu setzen mit der beobachteten Thatsache, dass das spec. Volum gewisser Verbindungen abweicht von demjenigen, welches man mit Hilfe der Zahlen von Kopp berechnen kann.*) Solche Abweichungen finden sich, wie ich hier nochmals bemerke, auch zwischen dem von Kopp beobachteten spec. Volum und dem nach seinen Zahlen berechneten bei einigen Verbindungen, in welchen bivalente Kohlenstoffatome angenommen werden. Dieser Umstand spricht für die Genauigkeit der Versuche von Kopp und für die Wahrscheinlichkeit, dass die Verschiedenheit in der Raumerfüllung des bivalenten und quadrivalenten Kohlenstoffs nicht sehr gross ist, indem sonst die Abweichung Hrn. Kopp wohl aufgefallen sein würde.

Zu den Verbindungen, welche, wie es scheint, bivalenten Kohlenstoff enthalten, gehören nun auch die des Allyls, und habe ich im Jahre 1865*) das spec. Volum des Diallyls zu 126,7—127,0 bestimmt, während sich dasselbe nach den Zahlen von Kopp zu 121 berechnet.

Die hierdurch aufgeworfene Frage, welche von jeder Hypothese unabhängig ist, ob die Zahlen von Kopp auch für die Berechnung des spec. Volums der Allylverbindungen zulässig sei, hat Hr. Tollens unbeachtet gelassen.

Selbstverständlich hatte ich unter den angegebenen Verhältnissen ein grosses Interesse für weitere Bestimmungen des spec. Volums des Allylalkohols und habe ich daher solche ausgeführt. Zunächst aber habe ich auch jetzt wieder die Zuverlässigkeit meiner Dilatometer (E. u. II. I. c.) und die Genauigkeit meiner Arbeit dadurch geprüft, dass ich Wasser auf die Ausdehnung bis zum Siedepunkt untersucht habe, und nachdem ich so die unerlässliche Controle erlangt hatte, habe ich zahlreiche Bestimmungen mit Allylalkohol ausgeführt. Nach demselben ist das spec. Volum eines zwischen 96,5 und 96°,8 siedenden Allylalkohols bei 96,5 = 74,6, also in der That etwas grösser, als sich nach den Zahlen von Kopp berechnet. Enthält der Allylalkohol noch Wasser, so sinkt das spec. Volum: bei 93° siedender, wasserhaltiger Alkohol ergab beim Siedepunkt das spec. Volum von 72,3. Da es nun sehr schwer ist, vollkommen absoluten Allylalkohol darzustellen und der von mir untersuchte, zwischen 96,5 und 96°,8 siedende, auch noch etwas Wasser enthielt, so erachte ich das spec. Volum von 74,6 auch noch für etwas zu gering und behalte ich mir vor dasselbe zu berichtigen, wenn ich aus einer dargestellten grösseren

*) Ann. d. Chem. u. Pharm., IV. Suppl. 129.

Quantität gänzlich wasserfreien Allylalkohol erhalten und diesen einer erneuerten Untersuchung unterworfen habe. *)

Prag, 7. Juli 1871.

Chem.-techn. Laboratorium des deutschen Polytechnicums.

195. Max Ascher: Vorläufige Mittheilung über Bioxybenzoesäure.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Von den sechs nach Kekulé's Benzoltheorie möglichen Modificationen der Bioxybenzoesäure kannte man bisher drei, nämlich die Protocatechusäure, deren Identität mit der Carbohydrochinonsäure Barth nachwies, die Oxysalicylsäure, und die Hypogallussäure, deren Auffassung als Dioxybenzoesäure indessen kürzlich von Liechti in Zweifel gezogen worden ist. —

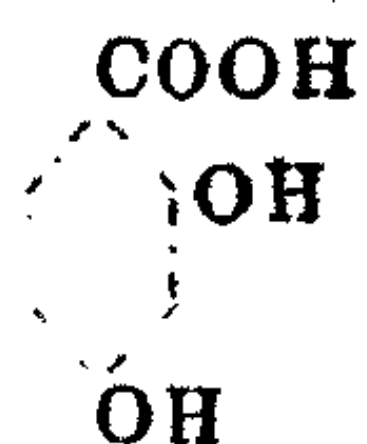
Die Constitution dieser Säuren kann nicht dadurch ermittelt werden, dass man denselben Kohlensäure entzieht, und die entstehenden Bioxybenzole untersucht, da — abgesehen davon, dass hierdurch ein Aufschluss über die Stellung der Carboxylgruppe zu den OH-Gruppen überhaupt nicht erwartet werden konnte — die entstehenden Producte, Brenzcatechin und Hydrochinon, die Fähigkeit besitzen, in einander überzugehen und daher nicht festzustellen erlauben, ob der erhaltene Körper direkt das Product einer Kohlensäureabspaltung, oder einer darauf folgenden Umlagerung der Seitenketten sei.

Es musste daher zur Feststellung der Constitution der Bioxybenzoesäuren ein anderer Weg betreten werden, und es war zuerst V. Meyer, der, gestützt auf seine Versuche, welche die 1,3 Stellung der Oxybenzoesäure feststellten, und auf die Versuche von Barth über die Bildung der Protocatechusäure durch Einführung einer OH-Gruppe sowohl in die Oxybenzoesäure als in die Paraoxybenzoesäure, die Constitution der Protocatechusäure als entsprechend der Stellung 1,3,4 bezeichnete.

*) Wenn ich bei dieser Gelegenheit erwähnen musste, dass Hr. Tollens meine Arbeit über das spec. Volum verschiedener Flüssigkeiten nicht beachtet habe, so muss ich eine Bemerkung über diese Arbeit von anderer Seite als nicht zur Sache gehörend bezeichnen. Hr. Schultz-Sellack berichtet nämlich in seiner Abhandlung über die Modificationen des Schwefelsäureanhydrids (d. Ber. III. 216), ich hätte die Angaben Marignac's hierüber nicht bestätigt. Dieses ist nun allerdings ganz richtig, aber ich habe auch nicht daran gedacht, diese Angaben zu prüfen. Meine Untersuchung beschränkte sich auf die Bestimmung des Siedepunktes und der Ausdehnung des geschmolzenen Schwefelsäureanhydrids und meine Angaben über Erstarrungs- und Schmelzpunkt beziehen sich auf das Verhalten des Anhydrids in zugeschmolzenen Röhren. Dieses hätte Hr. Schultz-Sellack beachten sollen. Da ich hierbei die von Marignac beobachteten Erscheinungen nicht wahrgenommen habe, so hatte ich auch keine Veranlassung, darüber zu berichten.

Inzwischen zeigte Remsen,^{*)} dass die aus Sulfobenzoesäure gewonnene Oxybenzoesäure Paraoxybenzoesäure beigemischt enthält, und Fittig^{**)} wies darauf hin, dass hierdurch die Versuche von Barth über die Bildung der Protocatechusäure aus Oxybenzoesäuren an Beweiskraft verlieren, da dieselbe möglicherweise ihren Ursprung der Gegenwart von Paraoxybenzoesäure in der angewandten Oxybenzoesäure verdanke. Gleichzeitig erinnerte er an die Bildung von Brenzkatechin aus Protocatechusäure, welche ihm die von V. Meyer angenommene benachbarte Stellung der OH-Gruppen unannehmbar erscheinen liess.

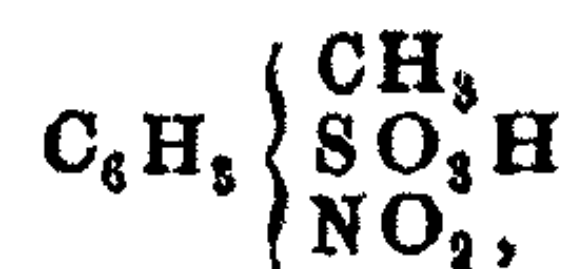
Bei consequenter Durchführung dieser Ansicht würde sich, da die Bildung der Protocatechusäure aus Paraoxybenzoesäure keinem Zweifel unterliegt und somit die eine der OH-Gruppen unzweifelhaft gegen die COOH-Gruppe die Stellung 1,4 besitzt, für die Protocatechusäure folgende Stellung ergeben:



welche die einzige ist, die unter Berücksichtigung ihrer Bildung aus Paraoxybenzoesäure dieselbe als Carbonsäure des Brenzkatechins erscheinen lässt.

Ich werde im Folgenden zeigen, dass diese Constitution einer neuen, von der Protocatechusäure völlig verschiedenen Bioxybenzoesäure zukommt, und dass demnach für die Protocatechusäure die von V. Meyer zuerst aufgestellte Formel 1, 3, 4 beibehalten werden muss.

Zur Darstellung einer Bioxybenzoesäure von bestimmt feststehender Constitution schien es vor Allem wichtig, von einem sicher als einheitlich charakterisirten Triderivate des Benzols auszugehen. Ein solches ist die Sulfosäure des 1,4 Nitrotoluols



welche von Beilstein und Kuhlberg durch Behandeln von festem Nitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure erhalten wurde, und welche, wie diese Forscher ausdrücklich nachgewiesen haben, eine einzige, keine Isomeren enthaltende Substanz ist.

Geht man von diesem Triderivate des Benzols aus, so hat man, um zu einer Bioxybenzoesäure zu gelangen, — die Nitro- und Sulfo- gruppe in demselben durch OH zu ersetzen, und endlich die Methyl- gruppe zu Carboxyl zu oxydiren. Um indessen die Constitution der

^{*)} Zeitschr. f. Chem. 1871, S. 81.

^{**)} Zeitschr. f. Chem. 1871, S. 180.

so zu erhaltenden Bioxybenzoesäure zu kennen, war es zunächst erforderlich, die Constitution der Nitrotoluolsulfosäure aufzuklären.

Da die Stellung der NO_2 - zur CH_3 -Gruppe in dieser Säure bekannt (1,4) ist, so blieb nur noch die Stellung der Sulfo- zur CH_3 -Gruppe zu bestimmen übrig.

Zu diesem Zweck wurde die nach der Methode von Beilstein und Kuhlberg dargestellte Nitrotoluolsulfosäure in die Amidosäure und diese in die Diazoverbindung übergeführt, in welcher letzterer die Stickstoffgruppe nach der Methode von Griess eliminirt und durch Wasserstoff ersetzt wurde.

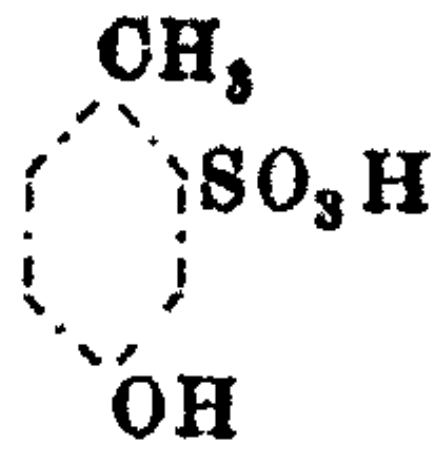
Dies gelingt leicht, wenn man die Diazoverbindung, welche ich durch Behandlung der fein gepulverten Amidosäure mit salpetriger Säure unter Alkohol erhielt, mit absolutem Alkohol unter dem Drucke einer Quecksilbersäule von ca. 320^{mm} kocht. Die Verbindung löst sich dabei unter Entwicklung von Stickstoff und brauner Färbung, und man erhält eine Toluolsulfosäure, deren Kalisalz durch Schmelzen mit Kalihydrat zuerst in ein Kressol und dann weiter durch Oxydation in eine Oxybenzoesäure verwandelt wurde.

Dabei geht die Vertretung des Schwefelsäurerestes durch OH ziemlich glatt vor sich, und man erhält ein flüssiges Kressol. Es schien mir rathsam die Operation an dieser Stelle zu unterbrechen, das Kressol durch Extrahiren der Schmelze mit Aether zu gewinnen und sodann durch nochmaliges Schmelzen mit Kali die Oxydation des Methyl zu Carboxyl zu bewirken. Man erhält so eine Säure, die sich sofort durch ihre schöne Eisenreaction als Salicylsäure ausweist.

Die Säure wurde dadurch gereinigt, dass man den Aetherauszug mit kohlensaurem Ammoniak schüttelte, wobei das noch unangegriffene Kressol unverändert in der ätherischen Lösung bleibt. Die ammoniakalische Lösung wurde dann angesäuert und ihr die Salicylsäure wieder durch Aether entzogen. Darauf wurde dieselbe der Sublimation unterworfen und so in schönen, zolllangen, blendend weissen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 155° C. gefunden wurde, die mit Eisenchlorid die tiefviolette Färbung zeigten und deren Zusammensetzung der Formel $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ entsprach. Aus diesem Versuche ergibt sich mit Bestimmtheit, dass die Stellung der Methyl- zur Sulfogruppe in der Sulfosäure des festen Nitrotoluol 1,2 ist, und, da die Nitrogruppe gegen die CH_3 -Gruppe die Stellung 1,4 besitzt, so ergibt sich die Constitution dieser Nitrotoluolsulfosäure zu 1, 2, 4.

Um dieselbe in eine Bioxybenzoesäure überzuführen, wurde ähnlich wie bei erstem Versuche verfahren, die Nitrosulfosäure in die Amidosäure und diese in die Diazoverbindung übergeführt. Letztere ist eine in Wasser leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Substanz, die gegen Alkalien ziemlich beständig ist und beim Erhitzen auf Platinblech schwach verpufft. Kocht man diese mit Wasser, so ent-

steht unter Stickstoffentwicklung eine Kressolsulfosäure, die folgende Constitution hat:



Hieraus erhält man die Bioxybenzoesäure, wenn man das Kalisalz mit KOH schmilzt, indem gleichzeitig der Schwefelsäurerest durch OH vertreten und die CH₃-Gruppe zu COOH oxydirt wird.

Durch Schütteln der angesäuerten Schmelze mit Aether erhält man eine in Nadeln krystallisirende Säure, die noch phenolartige Verunreinigungen enthält.

Man nimmt nun den Aetherrückstand mit Wasser auf, filtrirt vom ungelösten, und setzt zur Lösung etwas essigsaures Blei. Hierauf wird das Blei wieder durch H₂S ausgefällt, wobei gleichzeitig alle Verunreinigungen mit zu Boden gerissen werden. Das Filtrat ist eine farblose Flüssigkeit, der man durch Aether die Säure entzieht. Sie krystallisirt hieraus in sternförmig gruppirten Nadeln mit 3 Mol. Wasser. Dieselbe ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, giebt mit Eisenchlorid eine schöne rothbraune Färbung und schmilzt krystallwasserhaltig bei 148°.

Trocknet man die Säure bei 120°, so verliert sie alles Krystallwasser und schmilzt nun bei 194°. Sie lässt sich leicht sublimiren, und man erhält kleine weisse Nadeln, die denselben Schmelzpunkt (194°) zeigen.

Das Bariumsalz (C₇H₅O₄)₂Ba krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten.

Leider war die Ausbeute an dieser Säure, die ich 2,4 Bioxybenzoesäure nennen will, eine sehr geringe, so dass ich keine weiteren Versuche damit anstellen konnte, doch geht zur Genüge aus den angeführten Eigenschaften hervor, dass dieselbe völlig verschieden von der Protocatechusäure ist, und da ihr die Stellung 1, 2, 4 zukommt, so glaube ich, dass für die Protocatechusäure die von V. Meyer aufgestellte Formel 1, 3, 4 beibehalten werden muss.

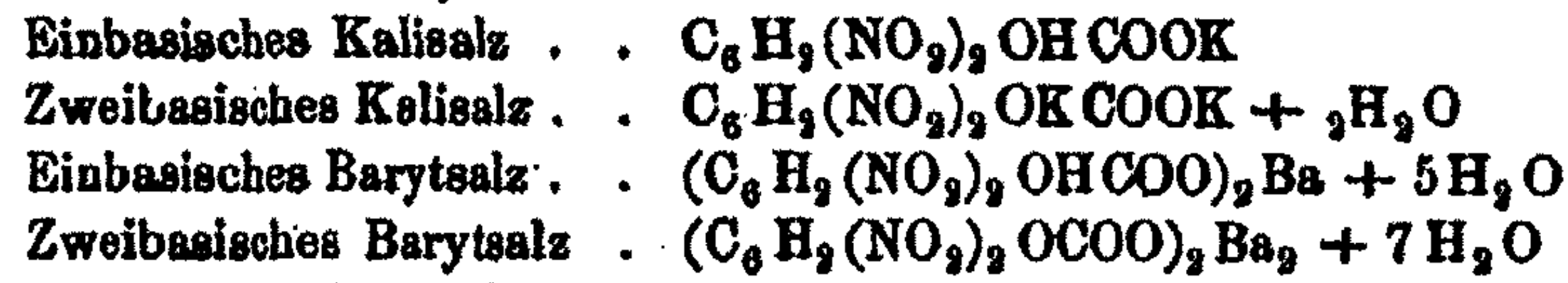
196. H. Salkowski: Ueber die Constitution der Chrysanissäure.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Wie ich kürzlich mitgetheilt habe,^{*)} geht die Chrysanissäure bei Behandlung mit salpetriger Säure in eine Oxysäure von der Zusammensetzung der Dinitrooxybenzoësäure über. Die zweibasische Natur der-

^{*)} Diese Berichte IV. 222.

selben habe ich durch Darstellung zweier Reihen von Salzen und beider Aether nachgewiesen. Indem ich bezüglich der Details auf eine demnächst in den Annalen der Chemie und Pharmacie zu veröffentlichende ausführliche Abhandlung hinweise, will ich hier nur die Formel der analysirten Salze anführen:



Ein einbasisches Silbersalz ist nicht zu erhalten.

Der Monoäthyläther $C_6H_2(NO_2)_2 OH COO(C_2H_5)$ bildet sich, wie bereits erwähnt, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure. Aus seinen weiter unten zu beschreibenden Verbindungen abgeschieden färbt er sich am Lichte nicht gelb, welche Eigenschaft sonach nur der nicht ganz reinen Substanz zuzukommen scheint; auch liegt der Schmelzpunkt des reinen Aethers etwas höher als früher angegeben, nämlich bei 87° .

Der Monoäthyläther zeigt noch wie die einbasischen Salze das Verhalten einer Säure, er giebt beim Vermischen seiner alkoholischen Lösung mit alkoholischer Kalilösung eine durchaus beständige Verbindung von der Formel



aus welcher man durch Wechsellösung das Silbersalz



erhalten kann. Beide lassen sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, Säuren scheiden aus der Lösung den oben beschriebenen Aether ab.

Der Diäthyläther bildet sich beim Behandeln des Silbersalzes der Dinitrooxybenzoesäure mit Jodäthyl, er entsteht auch auf gleiche Weise aus dem Silbersalz des Monoäthyläthers, nicht aber aus dem Kalisalz desselben. Er bildet fast farblose, glänzend schmale Blättchen, die bei 59° schmelzen. Durch Behandlung mit den wässrigen Lösungen der Alkalien oder durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung wird er wie der Monoäthyläther unter Rückbildung der Säure zersetzt, mit kalter alkoholischer Kalilösung giebt er eine schön fuchsinrothe Lösung, welche sich bei längerem Stehen ebenfalls unter Abscheidung von dinitrooxybenzoesaurem Kali zersetzt, aber beim Einleiten von Salzsäuregas wieder den Diäthyläther giebt; also wohl als eine Lösung von äthyl-dinitrooxybenzoesaurem Kali anzusehen ist. In fester Form ist dasselbe nicht zu erhalten.

Ammoniak führt den Diäthyläther in Chrysanissäure über. Andererseits bildet sich beim Kochen von Chrysanissäure oder Chrysanissäureäther mit Alkalien unter Entwicklung von Ammoniak Dinitrooxybenzoesäure.

Durch dieses Verhalten, welches jeden Zweifel über die Anwesen-

heit der Amidogruppe in der Chrysanissäure beseitigt, reiht sich die Dinitrooxybenzoësäure vollständig der Picrinsäure,^{*)} die Chrysanissäure dem Picramid an. Die Chrysanissäure (Dinitroamidobenzoësäure) steht also zur Benzoësäure in ganz ähnlicher Beziehung wie das Picramid (Trinitroamidobenzol) zum Benzol, sie verhält sich einerseits wie eine Säure, andererseits wie ein Säureamid. Durch die Anwesenheit zweier Nitro- und einer Carboxylgruppe ist der basische Charakter der Amidogruppe vollständig verdeckt, die Chrysanissäure bildet mit Säuren keine Verbindungen. Es ist nicht unmöglich, dass die Unfähigkeit der Chrysanissäure zur Bildung einer Diazoverbindung ebenfalls hierin ihren Grund hat, denn die durch Reduction entstehende, schwächer saure Amidochrysanissäure bildet nach Beilstein's Angabe eine solche.

Die aus der Chrysanissäure entstehende Dinitrooxybenzoësäure steht zu den verschiedenen isomeren Oxybenzoësäuren in derselben Beziehung, wie die Picrinsäure zum Phenol. Sie reiht sich ihnen noch darin an, dass beim Behandeln mit Salzsäuregas das Aethyl nur in die Carboxylgruppe tritt, aber sie unterscheidet sich von ihnen wesentlich durch die Beständigkeit der salzartigen Verbindungen des Monoäthyläthers und durch die Leichtigkeit, mit welcher im Diäthyläther beide Aethoxylgruppen durch Alkalien herausgenommen werden: Eigenschaften, die auf den durch die Nitrogruppen bedingten sauren Charakter der Hydroxylgruppe deutlich genug hinweisen.

Zu erörtern bliebe noch die Frage, erstens, wie bei der Bildung der Chrysanissäure das Entstehen der Amidogruppe zu erklären und ob sie vielleicht aus dem Methoxyl der Nitroanissäure entsteht, zweitens, wie überhaupt das Bestehen einer Amidosubstanz unter den bei der Bildung der Chrysanissäure obwaltenden Umständen, also Anwesenheit grosser Mengen von salpetriger Säure, denkbar ist. Den ersten Punkt hoffe ich durch Rückführung der aus der Chrysanissäure entstehenden Dinitrooxybenzoësäure, in welcher sich das Hydroxyl an Stelle der Amidogruppe befindet, in eine der drei Oxybenzoësäuren zu erledigen; bezüglich des zweiten ist darauf aufmerksam zu machen, dass bei der Bildung der Chrysanissäure eine grosse Menge Nitroanissäure unverändert bleibt, welche sehr wohl einen schützenden Einfluss ausüben kann. In der That ist die Chrysanissäure unter den Bedingungen ihrer Bildung für sich unbeständig, sie geht bei halbstündigem Erwärmen mit rauchender Salpetersäure vollständig in

^{*)} Die noch nicht versuchte Bildung des Picramids aus Picrinsäureäther gelingt sehr leicht, wenn man eine alkoholische Lösung von Ammoniak zu einer alkoholischen Lösung von Picrinsäureäther setzt. Der entstehende Niederschlag, welcher bei Anwendung nicht zu concentrirter Lösungen krystallinisch ist, schmilzt bei 186 bis 187°. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig bildet das so erhaltene Picramid glänzend gelbe Tafeln, die ebenfalls bei 186—187° schmelzen und bei der Verbrennung die richtigen Zahlen geben.

Picrinsäure über. Die so erhaltene Picrinsäure schmolz bei 119° , ihre Pyrenverbindung bei 217° (denselben Schmelzpunkt zeigte die aus käuflicher Picrinsäure dargestellte Verbindung), das Kalisalz enthielt 14,21 p. C. K. (ber. 14,64).

Königsberg, den 14. Juli 1871.

197. C. Liebermann und W. A. van Dorp: Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffs.

(Vorgetr. von Hrn. C. Liebermann.)

Um über die Constitution des Cochenillefarbstoffs Aufschluss zu erlangen, hielten wir es für nothwendig, vor allen Dingen die Natur der Nitrokokkussäure, als des am besten bekannten Zersetzungsprodukts des Farbstoffs aufzuklären. Diese Säure entsteht durch Einwirkung der Salpetersäure auf den Farbstoff und besitzt nach Warren de la Rue die Formel $C_8H_5(NO_2)_3O_3$. Da sie, wie schon derselbe Chemiker nachwies, zwei Atome Basis sättigt, so kann sie nicht das Nitroprodukt einer der isomeren Methoxybenzoesäuren sein; wohl aber könnte sie sich, wie Strecker vermuthet, von einer Kresotinsäure ableiten, falls überhaupt die bisher gebräuchliche Formel die Molekulargrösse der Säure richtig bezeichnet.

Die Nitrokokkussäure lässt sich, wie wir gefunden haben, sehr leicht in beliebiger Menge gewinnen, wenn man an Stelle des mühsam darzustellenden Cochenillefarbstoffs ein technisches Präparat, den Cochenillekarmin, zum Ausgangspunkt nimmt. Trägt man den feingepulverten Karmin in kochende Salpetersäure von 1,37 allmählig ein, so lange die heftige Entwicklung rother Dämpfe andauert, so erstarrt bei mässigem Eindampfen die ganze Masse zu einem Brei von Oxal- und Nitrokokkussäurekrystallen, die sich durch Umkrystallisiren aus salpetersäurehaltigem Wasser, wobei die Oxalsäure in Lösung bleibt, trennen lassen. Die Nitrokokkussäure wird so leicht chemisch rein in grossen silberglänzenden Platten erhalten.

Erhitzt man diese Säure im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser auf 180° , so entweicht beim Oeffnen eine bedeutende Menge Kohlensäure. Am Boden des Gefässes findet sich bei noch nicht völlig abgekühltem Rohr ein gelbes zu Nadeln erstarrendes Oel. Durch Umkrystallisiren aus Wasser trennt man von etwainigen kleinen Mengen unveränderter Nitrokokkussäure, welche in diesem Mittel leichter löslich ist, während die neue Substanz in langen, gelben Nadeln ausfällt. Dieselbe hat die Zusammensetzung des Trinitrokressols:

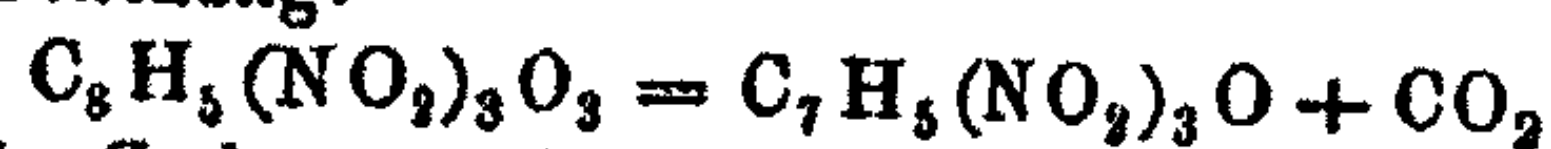


und stimmt in ihren Eigenschaften völlig mit dem überein, was Duclou über das von ihm aus dem Kressol des Steinkohlentheers

dargestellte Trinitrokressol angiebt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 104°. Das Kalisalz $C_7H_4(NO_2)_3OK$ krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln.

Demnach ist die Nitrokokkussäure eine der isomeren Trinitrokresotinsäuren, da aber diese bisher nicht von einer der bekannten Kresotinsäuren aus dargestellt worden sind, so lässt sich noch nicht durch Vergleich entscheiden, von welcher derselben sie abstammt.

Das Zerfallen der Nitrokokkussäure mit Wasser geschieht nach folgender Gleichung:



Dieselbe Zerlegung tritt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° ein, eine Substitution der Nitrogruppe durch Chlor findet dabei nicht statt.

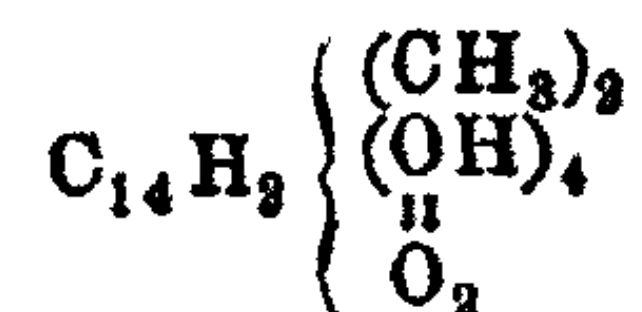
Aus der Bildung der auf Kressol zurückgeführten Nitrokokkussäure ergibt sich, dass der Cochenillefarbstoff mit Methylgruppen versehene Benzolreste enthält.

Um denjenigen Theil des Karminmoleküls, welcher bei der Spaltung mit Salpetersäure zur Bildung der Nitrokokkussäure Veranlassung giebt, von der störenden oxydirenden und nitrirenden Wirkung der Salpetersäure frei zu erhalten, haben wir versucht, eine Spaltung des Farbstoffs mit concentrirter Schwefelsäure herbeizuführen. Es liess sich erwarten, dass hierbei in ähnlicher Weise, wie es der Eine von uns gemeinschaftlich mit Chojnacki kürzlich an der Opiansäure gezeigt hat, loser an den Benzolkern angelagerte Gruppen abgespalten werden und die Reste zu einer Art Rufgallussäure zusammentreten würden, aus deren Zusammensetzung sich Rückschlüsse auf den Benzoesäurerest im Farbstoff ziehen liessen.

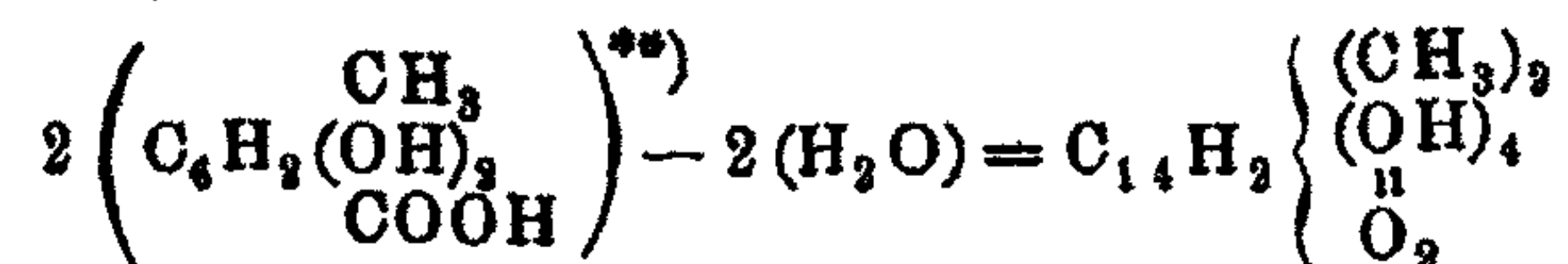
Erwähnt man in concentrirter Schwefelsäure gelösten Cochenillekarmin, so geht bei 120° die gelbrothe Farbe der Flüssigkeit unter CO_2 und SO_2 Entwicklung in Violett über. Nachdem man eine Zeit lang die Temperatur auf 140—150° erhalten hat, wird durch Eingiessen in Wasser der neue Farbstoff als braune Flocken gefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen zieht man mit kochendem Alkohol aus und verdunstet die alkoholische Lösung des Farbstoffs. Dieser, welchen wir Ruficoccin nennen, ist in kaltem Wasser schwer löslich, wodurch er sich von der Carminsäure und dem Karminroth unterscheidet, er löst sich mit schön gelber Fluorescenz in Alkohol, ist in rothen Dämpfen, die sich zu gelbrothen Nadeln verdichten, theilweise sublimirbar, und färbt Beizen in ähnlicher Weise, aber mit weniger glänzenden Farben wie Cochenille an. Aus der Analyse ergab sich seine Formel als $C_{16}H_{12}O_6$.

Nach der Entstehung und dem Verhalten des Ruficoccins, welche dem der Rufgallussäure und des vom Anthracen sich ableitenden

Opiansäurefarbstoffs $C_{14}H_8O_6$ *) sehr nahe kommen, zweifeln wir nicht, dass dasselbe den Complex des Dimethylanthracens enthält und die Constitution



besitzt. Seine Entstehung erklärt sich leicht, wenn man annimmt, dass zwei Moleküle derjenigen Substanz, welche beim Nitriren die Bildung von Nitrokokussäure veranlasst unter Wasserabspaltung zusammentreten.



Einen wesentlichen Stützpunkt für diese Ansicht gewährt das Verhalten des Ruficoccins gegen glühenden Zinkstaub. Hierbei entsteht ein hochschmelzender, in weissen Blättchen sublimirender, dem Anthracen ähnlicher Kohlenwasserstoff, welcher mit Pikrinsäure eine rothe Verbindung eingeht. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren haben wir den Schmelzpunkt 190° beobachtet, wonach die Substanz niedriger als Anthracen zu schmelzen scheint. Eine Analyse haben wir bisher nicht ausgeführt, da es bei der geringen Differenz der sich berechnenden Zahlen zunächst wesentlich darauf ankommt, den Kohlenwasserstoff von absoluter Reinheit darzustellen.

Die bei der Analyse des Ruficoccins gefundenen Werthe sind nahezu dieselben, welche Hlasiwetz und Grabowsky aus der Analyse der Coccinins erhalten haben. Da letzteres bei der Spaltung des Carminroths durch schmelzendes Kali entsteht, so ist auch hierdurch sein naher Zusammenhang mit dem Ruficoccin sehr wahrscheinlich. Das Coccinin verhält sich wie ein Hydrochinon des Ruficoccins, indem es nach seiner freiwilligen Oxydation an der Luft fast die nämlichen Farbenercheinungen wie Ruficoccin zeigt. Es scheint daher in der Kalischmelze zunächst dieselbe Spaltung des Cochenillefarbstoffs wie mit Schwefelsäure einzutreten. Duss in der Kalischmelze bei gesteigerter Temperatur das Reduktionsprodukt entsteht, ist in Uebereinstimmung mit dem analogen Verhalten des Anthrachinons.

Bei derselben Reaction haben Hlasiwetz und Grabowsky zugleich das Entstehen von Bernsteinsäure neben dem Coccinin nachgewiesen.

Obwohl diese Chemiker die Bildung genaunter Säure von der

*) Diese Formel ist jetzt durch wiederholte Analysen festgestellt. L.

***) Dass diese Verbindung 1 Atom O mehr enthält als die Kresotinsäure, die Muttersubstanz der Nitrokokussäure, erklärt sich wohl daraus, dass bei der Spaltung des Cochenillefarbstoffs durch Salpetersäure die Spaltungsstelle durch NO_2 , dagegen bei der Spaltung mit Schwefelsäure durch OH ausgefüllt wird

Zersetzung des Glykosidzuckers herleiten, ist es nach dem, was Beyer neuerdings über eine neue Klasse von Farbstoffen mittheilt (folg. Abhdlg.) und nach der Aehnlichkeit, welche der Farbstoff der Cochenille mit denen des Blau- und Rothholzes besitzt, nicht unwahrscheinlich, dass das Karminroth selbst ein Abkömmling der Bernsteinsäure oder einer durch schmelzendes Kali zu Bernsteinsäure zerlegbaren Säure ist.

188. Adolf Baeyer: Ueber die Phenolfarbstoffe.

(Vorgetr. vom Verf.)

Die weitere Verfolgung der Reaction, welche zu der Bildung des Galleins und des Fluoresceins Veranlassung giebt, hat zu dem Resultat geführt, dass die Phtalsäure nicht, wie ich zuerst angenommen, blos wasserentziehend wirkt, sondern dass sie selbst mit in das Molekül eintritt. Da nun einerseits alle Phenole und andererseits eine grosse Reihe organischer Säuren und Aldehyde dasselbe Verhalten zu einander zeigen, so ergibt sich, dass die Zahl der auf diese Weise entstehenden Körper eine beinahe unbegrenzte ist. Ich habe daher zunächst nur gesucht den Umfang des Gebietes einigermaßen festzustellen, hoffe aber in nicht zu langer Zeit eine gründliche Bearbeitung wenigstens einiger Substanzen vorlegen zu können. Bis dahin möchte ich auch eine eingehendere Discussion des theoretischen Theils verschieben, weil ich noch mit Versuchen beschäftigt bin, welche geeignet sein dürften, die Constitution dieser Verbindungen aufzuklären.

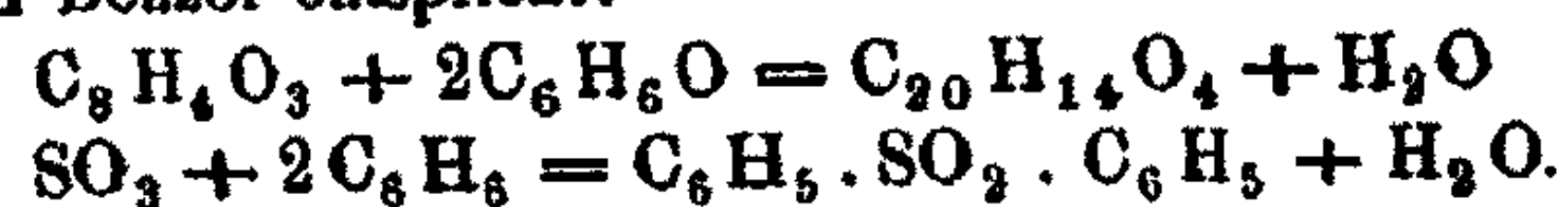
Die Phenole verbinden sich mit einer Reihe mehrbasischer Säuren und mit dem Bittermandelöl unter Wasseraustritt, wenn man das Gemisch entweder für sich allein oder unter Zusatz von Glycerin oder von Schwefelsäure erhitzt. Die dabei entstehenden Verbindungen sind keine Aetherarten; einige davon sind indifferenten Substanzen, andere sind in Kali löslich und zwar mit intensiver Farbe, die durch Reduction verschwindet. Die farbigen Körper werde ich mit der Endung — in, die reducirten mit — ein bezeichnen und die indifferenten als Anhydride der ersteren betrachten. Einige von den in Kali mit Färbung löslichen Körpern geben mit Schwefelsäure stark erhitzt neue gefärbte Körper, die sich von der ersten Klasse, soweit sie bis jetzt untersucht sind, dadurch unterscheiden, dass sie in alkalischer Lösung zwar reducirt, aber nicht entfärbt werden.

Phenol.

Phtalsäureanhydrid wirkt beim Erhitzen bis zum Kochen nicht auf Phenol ein, bei höherer Temperatur bildet sich zuerst eine kleine Menge einer in Kali mit violetter Farbe löslichen Substanz, bei 300 bis 400° endlich werden daneben indifferenten Verbindungen erzeugt.

Es gelingt indessen die Reaction in demselben Sinne, in dem sie begonnen, weiter zu führen, wenn man beim Erhitzen etwas concentrirte Schwefelsäure zusetzt. Bei mehrstündigem Erwärmen auf 120—130° eines Gemenges von 10 Theilen Phenol, 5 Theilen Phtalsäureanhydrid und 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure erhält man eine rothe Masse, die nach dem Auskochen mit Wasser ein Harz liefert, das sich mit Benzol ausgekocht in ein gelblich weisses Pulver verwaudelt. In Kali gelöst und mit Salzsäure gefällt, wird es als flockiger harzartiger Niederschlag von beinahe weisser Farbe erhalten, der körnig zusammensinkt. Bei 100° getrocknet zeigte der Körper die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_4$ (gef. 75,3 C und 4,6 H ber. 75,5 C und 4,4 H).

Das Phtalein des Phenols entsteht daher nach folgender Gleichung, die der Bildung des Sulfobenzids aus wasserfreier Schwefelsäure und Benzol entspricht:



Hiernach wäre die einfachste Annahme, dass die Phtalsäure in zwei Phenole eingreift und eine Verbindung liefert, die dem Sulfobenzid entspricht: $C_6H_4(CO \cdot C_6H_4OH)_2$. Wenn dieser Vorgang vielleicht dabei auch stattfindet, so ist er doch aller Wahrscheinlichkeit nach nicht der einzige, weil das Phtalein sich in Kalilauge mit prachtvoller Fuchsinfarbe löst und durch Zinkstaub in alkalischer Lösung entfärbt wird. Nach obiger Formel könnte diese Erscheinung nur durch das Verhalten der Acetongruppe hervorgerufen werden; nach den bisherigen Erfahrungen ist es aber wahrscheinlicher, dass eine chinonartige Gruppe dazu Veranlassung giebt. Wie diese zu Stande kommt, kann indessen nur durch das Experiment nachgewiesen werden, weil man gerade in der aromatischen Gruppe, z. B. in der Geschichte des Benzoin, genug warnende Beispiele hat, wie unsicher es ist Speculationen anzustellen, die nicht Schritt für Schritt durch das Experiment ihre Bestätigung finden. Die nächste Aufgabe wird daher sein, das Phtalein des Phenols, welches einer der einfachsten Körper dieser Gruppe ist, nach allen Seiten hin zu studiren.

Das Phtalein ist isomer mit dem Phtalsäureäther des Phenols. Erhitzt man Phenol mit Phtalsäurechlorid und fügt dann Kali hinzu, so bleibt ein Oel ungelöst, das höchst wahrscheinlich Phtalsäurephenoläther ist, während die Flüssigkeit die dem Phtalein eigenthümliche rothe Farbe annimmt. Hier laufen also beide Reactionen neben einander her.

Erhitzt man das Phtalein mit Zinkstaub und Kalilauge, so entfärbt sich die Flüssigkeit beinahe sofort und Salzsäure scheidet daraus das Phtalin des Phenols in weissen Körnern ab. Das Phtalin besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_4$, es haben sich also zwei Wasserstoffatome zum Phtalein hinzuaddirt. Es löst sich in Kalilauge

ohne Färbung und diese Lösung färbt sich an der Luft nur langsam, wahrscheinlich unter Rückbildung von Phtalein. Dies letztere bildet sich auch daraus beim Erhitzen an der Luft, wobei es erst ohne Färbung schmilzt und nachher roth wird.

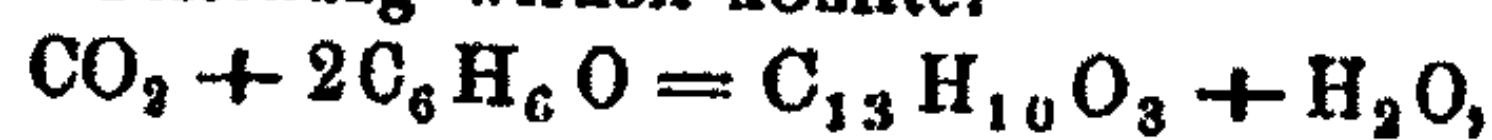
Mellithsäure und Pyromellithsäure wirken ähnlich wie die Phtalsäure auf Phenol ein, am interessantesten ist aber die Wirkung der Oxalsäure, welche bekanntlich Veranlassung zur Entstehung der Rosolsäure giebt. Dale und Schorlemmer*) haben kürzlich aus der rohen Rosolsäure das Aurin isolirt und demselben eine Formel mit 24 Atomen Kohlenstoff beigelegt. Nach den Thatsachen, welche jetzt vorliegen, ist es aber viel wahrscheinlicher, dass dieser Körper 25 Atome enthält, weil sonst die Elemente der Oxalsäure nicht füglich eine Rolle bei der Bildung der Rosolsäure spielen könnten. Die Ergebnisse der Analyse stimmen sehr wohl mit dieser Formel überein:

		gef.	$C_{24}H_{18}O_8$	$C_{25}H_{20}O_8$
Aurin	C	66,9	66,6	66,9
	H	4,5	4,2	4,4
		gef.	$C_{24}H_{22}O_{10}$	$C_{25}H_{24}O_{10}$
Aurin mit Krystallwasser .	C	61,8	61,3	62,0
	H	5,3	4,7	5,4
		gef.	$C_{24}H_{20}O_4$	$C_{25}H_{20}O_4$
Leukoaurin	C	77,7	77,5	78,1
	H	5,6	5,4	5,2

Wenn man nun annimmt, dass bei der Reaktion zunächst Leukoaurin gebildet wird — und dafür sprechen die Zahlen, welche Kolbe und Schmitt**) für die rohe Rosolsäure gefunden haben, nämlich 75% C und 5% H — so würde der Vorgang durch folgende Gleichung ausgedrückt sein:



welche der Bildung des Phtaleins analog wäre. Man könnte danach das Leukoaurin so formuliren, dass die Kohlensäure in vier Phenole eingreift, wie die Schwefelsäure bei der Bildung der Phenolsulfosäure in ein Phenol: $C \equiv \equiv (C_6H_4.OH)_4$. Das Aurin entstünde daraus durch Aufnahme von 4 Atomen O, ich will aber vorläufig keinen besonderen Werth auf diese Formeln legen und begnüge mich damit nachgewiesen zu haben, dass die Rosolsäure ihren Ursprung höchst wahrscheinlich ebenso der Kohlensäure verdankt, wie das Phtalein der Phtalsäure. Die Beobachtung, dass die Rosolsäure mehrere Substanzen enthält, erklärt sich ebenso gut, weil die Kohlensäure auch nach folgender Gleichung wirken könnte:



*) Diese Ber. IV. S. 574.

**) Ann. Chem. u. Pharm. CXIX. S. 169.

weil ferner Oxalsäureverbindungen entstehen könnten, und weil endlich Reductionen und Condensationen denkbar sind.

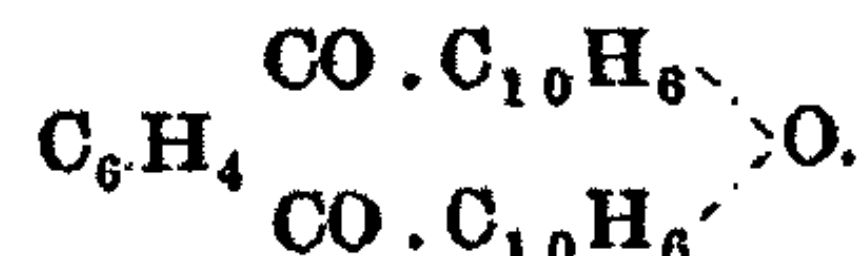
α Naphtol verbindet sich noch leichter mit Säuren und giebt zum Theil ausgezeichnet schön krystallisirende Verbindungen. Hr. Julian Grabowski aus Warschau hat die Güte gehabt, das Studium derselben zu übernehmen.

Julian Grabowski: α Naphtol.

Kocht man Naphtol und Phtalsäureanhydrid, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und es entweicht ziemlich viel Wasser. Die erkaltete Masse hinterlässt beim Ausziehen mit Alkohol eine weisse Substanz, die aus heissem Benzol in prachtvoll glasglänzenden, schwach gelblich gefärbten Krystallen auskrystallisirt. In Kalilauge ist die Substanz nicht löslich, mit alkoholischem Kali erhitzt, verwandelt sie sich in einen grünen Körper. Die Analyse führt zu der Formel $C_{28}H_{16}O_3$ (gef. C 83,6 H 4,2, ber. C 84 H 4), die sich in folgender Weise ableitet:



Die Constitution könnte demnach sein:



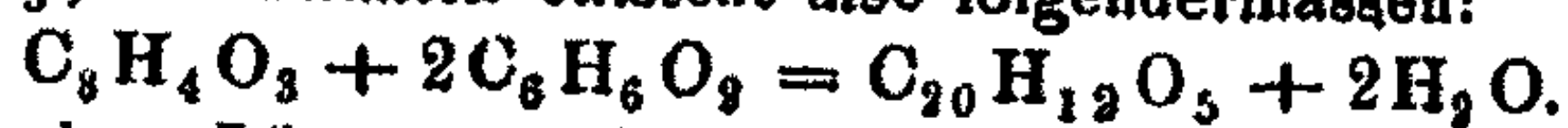
Die Substanz enthält also ein Wasser weniger wie der Phtalsäurenaphtoläther und wie das damit isomere Phtalein des Naphtols, man kann sie daher vorläufig als Anhydrid des Phtaleins des Naphtols bezeichnen. Mit Schwefelsäure erhitzt giebt dies Anhydrid einen schön rothen Körper, der aber kein Farbstoff ist und grosse Aehnlichkeit mit der Carminaphte von Laurent besitzt. Er scheint die Zusammensetzung $C_{28}H_{18}O_3$ zu haben und ist also ein Oxydationsprodukt. Beim Erhitzen verkohlt er zum Theil und giebt ein Sublimat von Phtalsäureanhydrid und von einem dem Alizarin ähnlich sehenden, sich aber ganz anders verhaltenden Körper.

Naphtol mit Oxalsäure und Schwefelsäure auf 120—130° erhitzt, verhält sich ganz ähnlich. Ausser einer grünen, in Kali löslichen Substanz, bildet sich eine indifferente weisse, die aus Benzol in Warzen krystallisirt und ein Gemenge verschiedener Körper zu sein scheint. Mellith- und Pyromellithsäure geben bei schwachem Erhitzen Substanzen, die in Kali mit grüner Farbe löslich sind, in höherer Temperatur indifferente Körper.

Phtalsäurechlorid mit Naphtol auf 100° erwärmt, giebt einen indifferenten, einen in Kali mit blauer und einen mit grüner Farbe löslichen Körper. Unter diesen letzteren ist höchst wahrscheinlich das eigentliche Phtalein des Naphtols zu suchen.

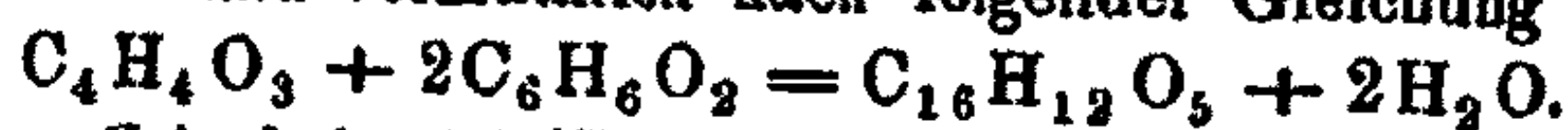
Resorcin.

Erhitzt man Resorcin mit Phtalsäureanhydrid auf 195° , so entsteht das Phtalein des Resorcins (Fluorescein). Das Phtalein krystallisiert aus Alkohol in kleinen dunkelbraunen, zu Krusten vereinigten Krystallen; in Kali gelöst und durch Säuren gefällt, erscheint es als ziegelrothes Pulver. Das gefällte zeigt die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_6$ (ber. C 68,6 H 4, gef. C 68,5 H 4,2), das aus Alkohol krystallisirte $C_{20}H_{12}O_5$; das Phtalein entsteht also folgendermassen:



In alkalischer Lösung wird es durch Zinkstaub in das farblose Phtalin übergeführt. Mit Schwefelsäure stark erhitzt, giebt es nach Wasserzusatz einen rothen Körper, der sich in Alkalien mit blauer, durch Zinkstaub roth werdender Farbe löst. Mit dieser rothen reducirten Flüssigkeit kann man, wie mit Indigküpe, blau färben, die Farbe ist aber weder schön noch ächt. Im Ganzen zeigt diese Substanz grosse Aehnlichkeit mit Lackmus.

Malin*) hat bei seiner Untersuchung über das Resorcin durch Einwirkung des Succinylchlorids ein gelbes Harz erhalten, das der Beschreibung nach dem Phtalein sehr ähnlich sieht. Ich habe den Versuch mit Bernsteinsäureanhydrid wiederholt und in der That eine dem Fluorescein ausserordentlich ähnlich sehende Substanz erhalten, so dass man nicht daran zweifeln kann, dass sie das Succinein des Resorcins ist und vermuthlich nach folgender Gleichung entsteht:



Vor einiger Zeit habe ich**) ferner gezeigt, dass dem Euxanthon wahrscheinlich die Formel $C_{13}H_8O_4$ zukommt, es würde danach das Carbonein des Resorcins sein:



Erhitzt man nun Resorcin mit Oxalsäure und Schwefelsäure, so bekommt man eine gelbe Substanz, deren Lösung nicht fluorescirt, wie die des Phtaleins und des Succineins, und die sich dem Euxanthon ganz ähnlich verhält, nur dass sie sich nicht sublimiren lässt. Bedenkt man aber, dass bei der Bildung der Rosolsäure und bei der Einwirkung der Oxalsäure auf Naphtol verschiedenartige Körper entstehen, so ist es mehr als wahrscheinlich, dass in der gelben Masse Euxanthon enthalten ist, oder dass es wenigstens auf ähnliche Weise gebildet werden kann, zumal da Euxanthon bei der Behandlung mit Salpetersäure Trinitroresorcin liefert.

Mellithsäure, Pyromellithsäure und Phtalsäurealdehyd geben dem Phtalein ähnliche Substanzen.

*) Ann. Chem. Pharm. CXXXVIII. S. 79.

**) Ann. Chem. Pharm. CLV. S. 257.

Hydrochinon.

Hydrochinon mit Phtalsäure und Schwefelsäure erhitzt, giebt ein rothes Phtalein, das in Kali mit violetter Farbe löslich ist. Mit Eisenoxyd und Thonerde geiztes Zeug färbt es ungefähr wie Rothholz.

Brenzcatechin.

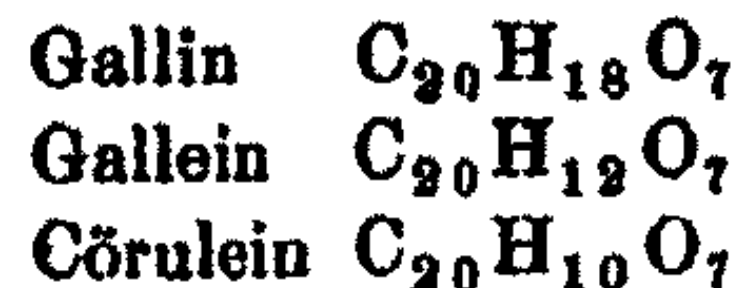
Erhitzt man Brenzcatechin mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure, so bekommt man auf Wasserzusatz eine grünliche Flüssigkeit, die mit Kali eine schnell verschwindende blaue Färbung zeigt. Diese noch nicht näher untersuchte Substanz scheint daher dem Blauholz ähnlich zu sein.

Pyrogallussäure.

Dem Gallein, welches durch Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auf Pyrogallussäure entsteht, habe ich in einer früheren Mittheilung*) die Formel $C_{18}H_{14}O_7$ gegeben, irre geführt durch die Eigenschaft der Substanz, mit Alkohol eine krystallisirte Verbindung zu geben. Beim Erhitzen eines aus Alkohol umkrystallisirten Galleins findet nämlich stets ein Verlust statt, der mit den Resultaten der Analyse nicht übereinstimmt. Als nun das Gallein ohne Anwendung von Alkohol in einer concentrirten Pyrogallussäurelösung gelöst und durch Wasser gefällt wurde, zeigte es die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_8$ (gef. 62,4 C 3,7 H, ber. 62,8 C 3,7 H) und verlor beim Trocknen bei 180° 4,8 Wasser, ber. 4,7. Bei 180° getrocknet gab es die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_7$ (gef. 65,6 C und 3,4 H, ber. 65,9 C und 3,3 H). Das Gallein ist also nichts anderes als das Phtalein der Pyrogallussäure und entsteht so:



Das Gallin hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_7$ (gef. C 64,6 H 4,8, ber. C 64,8 H 4,8). Diese Formeln finden ihre Bestätigung dadurch, dass das Gallein bei der Oxydation mit Salpetersäure neben Oxalsäure reichliche Mengen von Phtalsäure liefert. Das Cörulein ist $C_{20}H_{10}O_7$ (gef. C 66,47 H 2,9, ber. C 66,3 H 2,8). Man hat also folgende Reihe:



Da das Gallein Phtalsäure enthält, so können die andern Säuren, welche eine ähnliche Reaction mit Pyrogallussäure geben, unmöglich dieselbe Substanz liefern. Und in der That hat sich denn auch gezeigt, dass z. B. die Pyromellithsäureverbindung verschieden davon ist, obgleich ihr Färbevermögen ganz mit dem des Galleins übereinstimmt.

*) Diese Ber. IV. 8. 555.

Eine grosse Anzahl organischer Säuren geben übrigens mit Pyrogallussäure ähnliche Farbstoffe, die aber meistens weniger gute Eigenschaften besitzen und entweder harzig oder leicht löslich in Wasser sind. So liefert z. B. Bernsteinsäureanhydrid mit Pyrogallussäure geschmolzen einen ähnlichen, aber unreinen Farbstoff; bei Anwendung von Oxalsäure muss man Glycerin zusetzen, die Flüssigkeit färbt sich dann beim Erhitzen schön roth. Auch andere organische Substanzen, wie Bittermandelöl, Aceton u. s. w. lassen sich, wie es scheint, nach derselben Methode mit der Pyrogallussäure verbinden.

Phloroglucin.

Phloroglucin aus Morin dargestellt, giebt bei Zusatz von Schwefelsäure mit Phtalsäureanhydrid einen gelben, Morin einen rothen Körper.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass die besprochene Reaction bei allen Phenolen und wahrscheinlich auch bei allen ähnlichen Körpern stattfindet. Bei den bisher untersuchten Verbindungen kann man die Bestandtheile in zwei Gruppen theilen, in die Phenole einerseits und andererseits in die Gruppen, welche jene zusammenhalten. Die Gegenwart der Phenole ist offenbar der Grund, weshalb die Körper gefärbt sind, da die Natur des zusammenhaltenden Körpers in der Regel die Farbe wenig oder garnicht verändert.

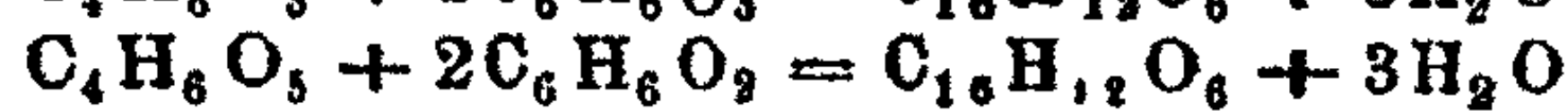
Man kann daher die Phenole als den chromogenen Bestandtheil und die Säuren u. s. w. als die Bindesubstanz bezeichnen und danach alle Verbindungen in folgende Tabelle einordnen.

		Chromogener Bestandtheil.			
		Phenol	Naphtol	Resorcin	Pyrogallussäure u. s. w.
Bindesubstanz.	Phtalsäure . .	Phtalein des Phenols	—	Fluorescein	Gallein
	Bernsteinsäure	—	—	Malin's Substanz	—
	Kohlensäure .	Rosolsäure	—	Euxanthon	—
		u. s. w.			

Ein grosser Theil der natürlichen Farbstoffe und besonders die Holzfarbstoffe werden gewiss ihren Platz in dieser Tabelle finden und die Synthese derselben dürfte kaum noch Schwierigkeiten darbieten, wenn die Natur der Bindesubstanz und des chromogenen Bestandtheils festgestellt ist. Die Untersuchung des letzteren ist in den meisten Fällen durch Schmelzen mit Kali oder Behandlung mit Salpetersäure ausführbar, das Studium der Bindesubstanz wird wohl aber grössere Schwierigkeiten machen, da in den natürlichen Farbstoffen wenig beständige Gruppen aus der Zucker- oder Pflanzensäurefamilie diese Rolle zu spielen scheinen. Betrachtet man z. B. das Hämatein, so weiss man nach Franz Reim's*) Untersuchungen, dass es Pyrogallussäure beim

*) Diese Berichte IV. S. 329.

Schmelzen mit Kali liefert. Dies ist nun zwar kein Beweis, dass es wirklich ein Abkömmling dieser Substanz ist und nicht etwa des Hydrochinons oder des Brenzcatechins, die durch das Schmelzen erst in Pyrogallussäure verwandelt werden könnten, indessen wird man doch nur unter diesen drei Substanzen zu wählen haben. Die Bindesubstanz kann, wenn die Formel $C_{16}H_{12}O_6$ richtig ist, nur 4 Atome Kohlenstoff haben, die Synthese des Blauholzfarbstoffes wird also nach einer von den folgenden Gleichungen möglich sein:



Äpfelsäure.



Bernsteinsäure.

Die Substanz $C_4H_6O_3$ könnte ein Abkömmling der Crotonsäure oder ein Aldehyd der Bernsteinsäure sein. Man sieht übrigens, dass Franz Reim in der l. c. mitgetheilten Formel vermuthlich im Wesentlichen das Richtige getroffen hat, wenn auch das von ihm gewählte Bindeglied zwischen den Pyrogallussäuren unrichtig sein dürfte.

Auch die Familie des Rosanilins wird sich bei genauerer Untersuchung wohl dieser Klasse von Farbstoffen anschliessen, da das Methyl des Toluidins in ihnen die Rolle der Bindesubstanz zu spielen und der Stickstoff ebenso Farbe erzeugend zu wirken scheint, wie der Sauerstoff in den Phenolfarbstoffen. Die Umstände, unter denen das Rosanilin und die Phenolfarbstoffe gebildet werden, sind ja auch einander ganz ähnlich, nur dass bei den einen Wasserstoff, bei den andern Wasser entzogen wird.

Ausser der Bildung der Rosolsäure ist übrigens noch eine Reaction bekannt, die mit den beschriebenen Aehnlichkeit zu haben scheint, dies ist die Bildung der Salicylsäure aus Phenol, Kohlensäure und Natrium:



Es scheint dieser Vorgang in ähnlicher Beziehung zu der Entstehung der Phenolfarbstoffe zu stehen wie die Bildung der Benzolsulfosäure zu der des Sulfobenzids, wenn auch der eine Fall verwickelter ist wie der andere.

Jedenfalls ist durch diese Methode ein ungeheures Feld für die Synthese gewonnen, welche nicht nur Farbstoffe in unbegrenzter Zahl sondern auch andere Substanzen zu liefern verspricht, die, wie die von Hlasiwetz untersuchten Harze, beim Schmelzen mit Kali Phenole geben.

199. A. W. Hofmann: Darstellung der Aethylenbasen im Grossen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium LXXXIII; vorgef. vom Verf.)

Vor etwa zehn Jahren habe ich mich des Näheren mit den merkwürdigen Körpern beschäftigt, welche bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Chlorid und Bromid des Aethylens entstehen. Dieser Körper sind so viele und ihre Abkömmlinge verzweigen sich nach so verschiedenen Richtungen, dass es mir trotz mehrfacher Anläufe nicht hat gelingen wollen, diese Untersuchung zu einem endlichen Abschluss zu bringen. Ein Haupthinderniss, welches sich der Ausführung dieser Arbeit in den Weg stellte, war die Schwierigkeit das nöthige Material zu beschaffen. In Folge der Mannichfaltigkeit der Reaction erhält man in der That, selbst wenn man in erheblichem Maassstabe arbeitet, von den einzelnen Verbindungen nur eine verhältnissmässig geringe Ausbente.

In letzter Zeit bin ich durch andere Arbeiten veranlasst worden, wieder auf die Aethylenbasen zurück zu kommen; ich musste zumal den Wunsch hegen, die merkwürdigen Umbildungen, welche die Monamine unter dem Einflusse einerseits des Chloroforms, andererseits des Schwefelkohlenstoffs erfahren, auch in der Reihe der Diamine hervorzurufen. Ueber die in diesen Reactionen entstehenden Körper, das Isocyanäthyl und des Aethylensenföl, werde ich der Gesellschaft später Mittheilung machen. Heute sei es mir nur gestattet, einer Quelle zu gedenken, aus der ich die Aethylenbasen und zumal das Aethylendiamin in grosser Menge gewonnen habe.

Schon vor einem Jahre habe ich Gelegenheit gehabt auf eine Verwerthung hinzuweisen, welche die Nebenproducte der immer schwunghafter betriebenen Chloralfabrikation gestatten. Während des Winters 1869/70 hatten sich in der Fabrik des Hrn. Schering grosse Quantitäten eines reichliche Mengen von Chloräthyl enthaltenden Nebenproductes angesammelt, welches sich alsbald, wie ich der Gesellschaft bereits mitgetheilt habe,*) als ein treffliches Material für die Darstellung der Aethylamine zu erkennen gab. Seit jener Zeit sind die höher siedenden Fractionen jenes Nebenproductes von Hrn. Krämer**) einer näheren Untersuchung unterworfen worden, welche gezeigt hat, dass erhebliche Quantitäten von Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid in denselben enthalten sind: Da nun, wie gleichfalls von Hrn. Krämer***) beobachtet wurde, das Aethylidenchlorid nur erst bei ziemlich hoher Temperatur (160°) vom Ammoniak unter Bildung von Collidin angegriffen wird, so lag der Gedanke nahe, dass sich das Gemenge der höher siedenden Chloride

*) Hofmann, Berichte III., 109.

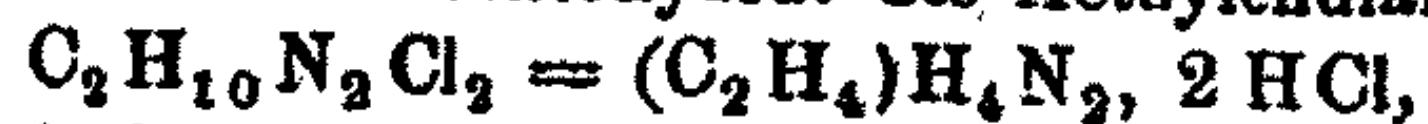
***) Krämer, Berichte III., 258.

**) Krämer, Berichte III., 262.

in ähnlicher Weise für die Darstellung der Aethylenbasen eignen möge, wie sich die niedriger siedenden Fractionen als eine unerschöpfliche Quelle der Aethylbasen erwiesen hatten.

Eine glückliche Vereinigung von Umständen hat mich in dem Stand gesetzt, diese Vermuthung im Versuche zu prüfen. Hr. Schering, stets bereit, die Hilfsquellen seiner grossartigen Industrie der Förderung der Wissenschaft zu Gute kommen zu lassen, hat mir mit dankenswerther Liberalität eine grosse Menge der hoch siedenden Nebenproducte der Chloralfabrikation zur Verfügung gestellt, welche Hr. L. Schäffer, der chemische Dirigent dieser Abtheilung der Schering'schen Fabrik, die Güte gehabt hat nochmals destilliren zu lassen, so dass mir etwa 30 Kilo einer zwischen 70 und 100° siedenden Flüssigkeit zu Gebote stand. Da mir für die weitere Bearbeitung dieses Materials die geeigneten Apparate fehlten, so haben mir die HH. Martius und Mendelsohn-Bartholdy freundlichst erlaubt, die nöthigen Digestionen in ihren schönen Werkstätten zu Rummelsburg auszuführen, wo ich mich zumal eines prachtvollen emaillirten Autoclaven von Gusseisen, der mehrere Hundert Kilo Flüssigkeit fasste, bedienen konnte. Die Leitung der Operation hat Hr. Georg Krell mit eben so grossem Eifer als vollendeter Sachkenntniss übernehmen wollen.

Versuche im Kleinen hatten dargethan, dass die besten Resultate erzielt wurden, als man das Gemisch der Chloride mit einem Ueberschusse alkoholischen Ammoniaks auf 100—120° erhitzte. Dasselbe Verhältniss wurde auch im Grossen eingehalten. Das Ergebniss war über alle Erwartung befriedigend. Die nach acht- bis zehnstündigem Erhitzen auf etwa 110° erhaltene braune Flüssigkeit wurde zunächst von dem ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt und alsdann durch Destillation von dem Alkohol und den nicht angegriffenen Chloriden befreit. Aus dem zurückbleibenden Syrup schossen alsbald kleine Nadeln an, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser und Waschen mit Alkohol, in dem sie unlöslich sind, gereinigt wurden. Diese Krystalle sind das Chlorhydrat des Aethylendiamins



dessen Reinheit durch die Analyse festgestellt wurde. Durch directe Krystallisation wurden etwa 1½ Kilogramm dieses schönen Salzes gewonnen, welches in prächtigen silberglänzenden, 10—15 Centimeter langen Nadeln anschießt. Die Länge der Krystalle ist in der That eigentlich nur von der Grösse des Krystallirgefässes abhängig. Wenn sich keine Krystalle mehr absetzen, so wird die braune Mutterlauge mit Natriumhydrat destillirt; die ersten Destillate liefern wieder mit Salzsäure Krystalle des bereits genannten Salzes. Die späteren Fractionen enthalten die höheren Aethylenbasen, Diamine und Triamine. Mittelst des bereits gewonnenen Materials hoffe ich

nun die lange unvollendet gebliebene Arbeit rasch zum Schlusse führen zu können.

Noch erfülle ich eine angenehme Pflicht, indem ich sämtlichen Herren, die mich bei diesen Versuchen in so freundlicher Weise haben unterstützen wollen, meinen verbindlichen Dank ausdrücke.

200. O. Wallach: Vorläufige Mittheilung.

(Vorgetr. vom Verf.)

Genöthigt, meine Arbeiten auf einige Zeit zu unterbrechen, sehe ich mich zu einer vorläufigen Mittheilung über eine angefangene Untersuchung veranlasst.

Schon vor einigen Jahren hat H. Schiff durch Einwirkung von Aldehyd auf Anilin interessante Basen (Aethyliden- und Diäthylidendiphenyl-diamin) erhalten und darauf aufmerksam gemacht, dass diese Reaction auf Anilin ein charakteristisches Merkmal für die Aldehyde ist.

Es schien mir nun von Interesse zu sein, das Verhalten des Chlorals — des Aldehyds der Trichloressigsäure — in dieser Hinsicht zu untersuchen. Es liegen über die Einwirkung von Chloral auf Anilin schon Angaben vor,^{*)} die ich indess nicht bestätigen kann. Chloral wirkt mit grosser Heftigkeit auf Anilin ein und nach dem Erkalten erstarrt das Product zu einer weissen krystallinischen Masse, aus deren alkoholischer Lösung schön ausgebildete Krystalle anschiessen.

Der entstandene Körper zeigt basische Eigenschaften; in Säuren ist er leicht löslich, scheint sich jedoch dabei theilweise zu zersetzen; in Alkalien ist er unlöslich, beim Kochen mit denselben zersetzt er sich, indem gleichzeitig ein Geruch nach Cyanphenyl wahrnehmbar wird. Eine schnelle Zersetzung der Base tritt beim Erwärmen ein. Auf Zusatz von Platinchlorid zu ihrer salzsauren Lösung fällt ein Platinsalz in schönen, grossen und glänzenden Blättern aus.

Dem Anilin ganz entsprechend verhält sich das Toluidin: es löst sich unter starker Erhitzung in Chloral auf und das Product der Einwirkung kann gleichfalls in schönen Krystallen erhalten werden. Ueber die Constitution dieser Körper kann ich mir noch keine sicheren Angaben erlauben.

Durch andere Versuche darauf hingeführt, dass das salzsaure Anilin bei vielen Umsetzungen, namentlich, wo es, wie bei der Schiff'schen Reaction, Wasserentziehung gilt, sich viel reactionsfähiger zeigt,

^{*)} Maumene, diese Ber. III. 246.

als das Anilin selbst, habe ich salzsaures Anilin auf Aldehyd einwirken lassen. Die Reaction verläuft so heftig, dass man kühlen muss und ist in wenigen Minuten beendet. *)

Anders verhält sich salzsaures Anilin gegen Chloral. In der Kälte findet kaum eine Einwirkung statt und auch beim Erwärmen lässt sie auf sich warten. Trägt man jedoch salzsaures Anilin in schmelzendes Chloralhydrat ein und unterstützt das Eintreten der Reaction durch schwaches Erwärmen, so färbt sich die Schmelze tief grün und auf Zusatz von Wasser scheidet sich das schwer lösliche salzsaure Salz einer weissen Base ab, die aus Alkohol in kleinen Krystallen erhalten werden kann. Mit Säuren giebt diese Base schwer lösliche, gelb gefärbte Salze und zersetzt sich mit Alkalien schon in der Kälte unter Auscheidung eines stark nach Cyanphenyl riechenden Oels.

Rummelsburg bei Berlin, den 10. Juli 1871.

Laboratorium der HH. Martius und Mendelssohn.

201. A. Oppenheim: Beobachtungen in der Allylgruppe.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium, LXXXIV.; vorgetr. vom Verf.)

1. Einwirkung von Chlor auf Trichlorallyl.

In der Absicht die Substitutionsproducte des Trichlorallyls $C_3H_5Cl_3$ mit Körpern zu vergleichen, die sich aus dem Allylen bilden, liess ich schon vor mehreren Jahren Chlor auf Trichlorallyl einwirken. Die Reaction ist eine so träge, dass nach und nach alle die Hilfsmittel zugezogen wurden, welche sie zu unterstützen vermögen. Während einer Woche ward bei anhaltendem Sonnenschein auf dem Dache der medicinischen Schule in Paris, bei Anwesenheit von Jod und unter Erwärmung, trocknes Chlorgas durch einen langhalsigen Kolben geleitet, welcher das Trichlorallyl enthielt und mit einer aufsteigenden Kühlröhre versehen war. Die Wände bedeckten sich allmählich mit Krystallen und die zurückbleibende Flüssigkeit siedete nur wenig oberhalb des Siedepunktes des Trichlorallyls (155°), ohne dass ein constant höher siedendes Product daraus zu gewinnen gewesen wäre. Die mehr als ein Millimeter langen und ungefähr ebenso breiten farblosen Krystalltafeln zeigten den kampherartigen Geruch eines Chlorkohlenstoffs. Ihre Menge war so klein, dass man fürchten musste Reinigung und Kohlenstoffbestimmungen würden sie völlig absorbiren. Sie wurden deshalb fürs Erste in einer zugeschmolzenen Glasröhre aufbewahrt und erst, nachdem Hrn. Hofmann's ausgezeichnete Dampfdichtemethode ein Mittel an die Hand gab mit klein-

*) cf. H. Schiff, Ann. d. Ch. u. Ph. Suppl. III. 369.

sten Mengen analytische Resultate von der grössten Genauigkeit zu erzielen, nahm ich ihre Untersuchung wieder auf.

Aus Aether umkrystallisirt zeigten sie den Schmelzpunkt 168° und den Siedepunkt 187° . Diese Werthe nähern sich so sehr denen, welche für das Perchloräthan C_2Cl_6 angegeben werden (nämlich 160° und 182°), dass die Voraussetzung, man habe es hier mit dem nächst höheren Homologen C_3Cl_8 zu thun, sehr an Wahrscheinlichkeit verlor. Die bisher allein bekannten beiden homologen Chlorkohlenstoffe CCl_4 (Siedepunkt 77°) und C_2Cl_6 zeigen einen Siedepunktunterschied von 105° .

Dampfdichte- und Chlorbestimmung warfen jene Voraussetzung völlig über den Haufen.

Die Dampfdichte des fraglichen Körpers auf Luft bezogen ergab sich (im Anilindampf genommen) = 7.85 und die von C_2Cl_6 ist der Theorie nach = 7.76.

Die Chlorbestimmungen ergaben 91.20 und 91.03 pCt., während 92.34 die dem Perchloräthan entsprechende Zahl ist.

Die Krystallform endlich ist nach gütigen Bestimmungen von Hrn. P. Groth mit denen des Perchloräthans völlig identisch.

Es ist hiernach wohl keinem Zweifel unterworfen, dass die Einwirkung des Chlors auf das Trichlorallyl in einer Zerstörung des Moleküls beruht. Zwei Kohlenstoffatome werden als Perchloräthan von dem dritten Kohlenstoff der Allylgruppe losgerissen, welches seinerseits offenbar als leicht flüchtiges Perchlormethan oder als Chloroform durch den Gasstrom aus dem unvollkommen gekühlten Apparat entführt wurde.

Eine ähnliche Beobachtung, wonach Toluol mit Chlor in Benzolderivate übergeht, ist bereits von HH. Beilstein und Kuhlberg (Ann. Chem. Pharm. 150 S. 286 und 152 S. 247) gemacht worden. Sie wiederholt sich hiernach auch in der fetten Reihe und das Chlor hat wie das Chlorzink (Wurtz, Fittig) und der Jodwasserstoff (Berthelot) die Fähigkeit, die man vor Kurzem noch dem Sauerstoff allein zuzuschreiben pflegte, Kohlenstoffatome von einander zu lösen.

2. Jodallylquecksilber und Darstellung des Diallyls.

Das Jodallylquecksilber C_3H_5HgJ ist seit seiner Entdeckung durch Zinin vor 16 Jahren einer erneuten Untersuchung nicht unterworfen worden. Es entsteht bekanntlich durch Zusammenschütteln von Quecksilber und Jodallyl. Um den Process zu erleichtern fand ich es vortheilhaft, dem Jodallyl ein gleiches Volum Alkohol zuzusetzen. Ich erhielt so eine Menge einer hellgelben Verbindung, die $\frac{2}{17}$ der theoretischen Ausbeute entsprach.*) Die Verbindung riecht lauchartig

*) Ich erhielt aus einem Pfund Jodallyl 960 statt 1095 Grm. Jodallylqueck-

und löst sich in Aceton und in warmem Schwefelkohlenstoff ziemlich reichlich auf. 100 Theile Schwefelkohlenstoff von 49° C. lösen 18.7 Theile der Verbindung. Sie krystallisirt in weissen Schuppen, die auch bei Abschluss des Lichts ausserordentlich leicht gelb werden. Nochmalige Auflösung in Schwefelkohlenstoff hinterliess einen dunkel gelben Rückstand, den ich untersuchte. Er war frei von organischen Bestandtheilen. Mit Salpetersäure eingeschlossen und erwärmt hinterliess er ein hellgelbes Pulver, das bei Zusatz von Wasser roth ward und aus Jodquecksilber bestand, welches gewogen wurde. In der Lösung war nur wenig Jod, welches als Jodsilber bestimmt ward. Bei einem zweiten Versuch ward die Lösung neutralisirt und das reichlich gelöste Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt. Durch Addition des als Jodid und Sulphid gewogenen Metalls ergab sich der Quecksilbergehalt = 75.66 pCt. Der Jodgehalt, summiert aus dem Jodquecksilber und Jodsilber, entsprach 23.04 pCt.

Dies Resultat stimmt sehr nahe mit der gelben Verbindung $3 \text{HgO} \cdot \text{HgJ}_2$ überein, welche 23.05 pCt. Jod und 72.31 pCt. Quecksilber verlangt, aber meistens mit überschüssigem Oxyd gemengt vorkommt (Gmelin III, 501).

Drei Theile Jodallylquecksilber wurden mit einem Theil Phosphortribromid zusammen erhitzt, ohne dass, wie ich hoffte, Jodbromquecksilber und Triallylphosphin entstanden wäre. Die Reagentien wirkten nicht auf einander. Nicht erfolgreicher waren Versuche durch Erhitzen mit Chloracetyl und Chlorbenzoyl, Allylketone zu erhalten. Hiernach scheint das Quecksilber sehr fest, mit beiden Valenzen, an das Jodallyl gebunden, die Verbindung ein Jodpropyl zu sein, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch Quecksilber vertreten sind.

Die Leichtigkeit aber, mit welcher in den folgenden Versuchen das Quecksilber vom Allyl getrennt ward, widerspricht dieser Auffassung.

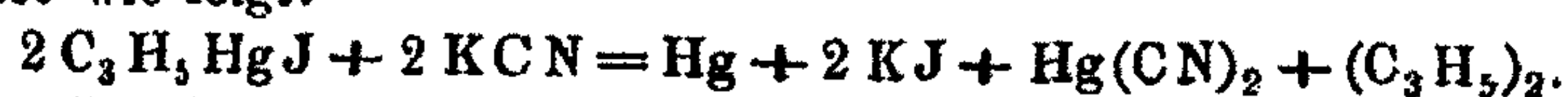
Mit Zinkäthyl in ätherischer Lösung reagirt das ungelöste Jodallylquecksilber schon in der Kälte sehr energisch. Es entwickelt sich nur wenig Gas; es scheidet sich Quecksilber und Jodzink aus und die Flüssigkeit giebt bei der fractionirenden Destillation einen mit Brom verbindbaren Kohlenwasserstoff, der mit Aether übergeht und eine hoch siedende Flüssigkeit, deren Siedepunkt 156° und deren Verhalten gegen Chlorquecksilber, Salzsäure und Schwefelammonium sie als Aethylquecksilber charakterisirten. Die Reaction vollzieht sich also nach dem Schema



silber. Das angewandte Jodallyl stammt theilweise aus eigener Darstellung; theilweise ward es mir in sehr reinem Zustande von Hrn. Marquardt in Bonn zur Verfügung gestellt.

Dass der ungesättigte Kohlenwasserstoff Diallyl war, wird durch die folgende Reaction bestätigt.

Wie Zin in das Jod der Verbindung durch Hydroxyl und den Salpetersäurerest ersetzt hat, versuchte ich an die Stelle des Jods Cyan zu setzen, indem ich einen Ueberschuss von Cyankaliumlösung auf das Jodallylquecksilber einwirken liess. Die Einwirkung geht in der Kälte rasch vor sich. Es scheidet sich sofort Quecksilber ab und die klare Flüssigkeit wird milchig. Bei der Destillation geht mit den Wasserdämpfen ein leichtes Oel über, das durch festes Kaliumcarbonat vollständig abgeschieden wird. Ueber Kaliumcarbonat getrocknet zeigte es den Siedepunkt 59° des Diallyls. Eine Dampfdichtebestimmung in Alkoholdampf, zu welcher nur 0.0138 Grm. genommen wurde, ergab die auf Wasserstoff berechnete Zahl 41.79, genau entsprechend der Dampfdichte des Diallyls 41. Die Reaction verläuft also wie folgt:



Das Cyanquecksilber fand sich in dem Rückstand der Destillation als Doppelsalz mit Cyankalium und ebenfalls mit Jodkalium auskrystallisirt.

500 Grm. Jodallylquecksilber gaben 30 Grm. Diallyl und 140 Grm. metallisches Quecksilber. Der obigen Gleichung entspricht 133 Grm. metallisches Quecksilber und 53 Grm. Diallyl. Der Ueberschuss an Quecksilber erklärt sich daraus, dass das Jodallylquecksilber nicht frisch bereitet, also schon theilweise zersetzt war, die zu geringe Ausbeute an Diallyl theils aus demselben Grunde, theils daraus, dass sich nebenher, wie es scheint zwei, andere Quecksilberverbindungen des Allyls bilden, auf welche ich zurückzukommen hoffe, sobald ich dieselben in grösseren Mengen besitzen werde. Die eine derselben ist flüssig und explodirt, wenn man bei der Fractionirung des Diallyls nicht rechtzeitig inne hält.

Die Quecksilberverbindungen des Allyls greifen die Haut empfindlich an, ohne dass dies sofort bemerklich würde. Es vergehen 6–8 Stunden bevor sich schmerzhaft Blasen bilden.

Offenbar kann die Ausbeute an Diallyl über die obige Angabe hinaus erhöht werden. Aber selbst diese Ausbeute, $\frac{2}{3}$ der Theorie entsprechend, übersteigt bei weitem diejenige, welche die bisher vorgeschlagenen Methoden ergeben.

Correspondenzen.

202. C. W. Blomstrand aus Lund am 7. Juli.

In meiner letzten Correspondenz (Januar dieses Jahres) wird über einige Untersuchungen P. T. Cleve's über die Platinbasen Mittheilung gemacht. Im Auftrage des Verfassers habe ich zunächst eine Berichtigung dieser Mittheilung zu geben.

Als Produkt der Einwirkung von Anilin auf das Semidiamminchlorid $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ wurde der Körper $\text{Pt}^2 \text{a}^4 (\text{NC}^6 \text{H}^7)^5 \text{Cl}^4$ erwähnt.

Bei erneutem Versuche hat sich ergeben, dass das normal zu erwartende Derivat $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ (\text{NC}^6 \text{H}^7)^2 \text{Cl} \end{smallmatrix}$, dem Produkte vom Platosammin $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. Cl} \\ \text{a. Cl} \end{smallmatrix}$ isomer, wirklich entsteht. Das früher analysirte Material enthält, wie es der Verfasser für wahrscheinlich hält, das Chlorid einer in reinem Zustande nicht bekannten Base $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ (\text{NC}^6 \text{H}^7)^3 \text{Cl} \end{smallmatrix}$ beigemischt, und das erwähnte Sulfat $\text{Pt}^2 \text{a}^4 (\text{NC}^6 \text{H}^7)^5 \text{O}^4 \cdot 2 \text{SO}^2$ wäre ein entsprechendes Sulfat in partiell zersetztem Zustande gewesen. Vielleicht wäre es doch möglich, wie es mir auch von Anfang an vorgekommen ist, dass in diesen schwer zu erklärenden Körpern freies Anilinsalz zu suchen wäre.

Weil diese Berichtigung auf die hauptsächlichlichen Ergebnisse der Untersuchung von keinem wesentlichen Einflusse war, habe ich mich verleiten lassen, schon ziemlich lange Zeit dieselbe aufzuschieben, bis sich mir Gelegenheit bot, über die Arbeiten unserer Chemiker während der späteren Zeit eine einigermaßen vollständige Uebersicht zu liefern.

Ich mache den Anfang mit den fortgesetzten Untersuchungen P. T. Cleve's über die Platinbasen, worüber ich jetzt vom Verfasser nur einen gedrängten brieflichen Auszug aus seiner Mittheilung an die Akademie der Wissenschaften erhalten habe.

1) Ueber ein viertes Isomeres der Formel $\text{PtAk}^2 \text{Cl}^2$.

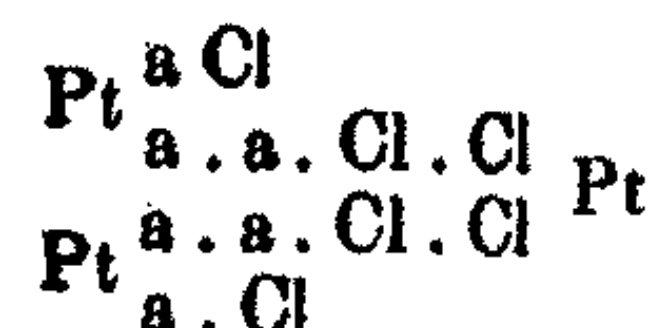
Als Körper dieser Zusammensetzung wären zu unterscheiden:

- a) Magnus' Salz $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{a. a. Cl} \end{smallmatrix} + \text{PtCl}^2$
 b) Reiset's 2tes Chlorid $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. Cl} \\ \text{a. Cl} \end{smallmatrix}$
 c) Peyron's gelbes Chlorid $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$
 d) Peyron's rothes Chlorid $2 \text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{a. a. Cl} \\ \text{a. Cl} \end{smallmatrix} + \text{PtCl}^2$

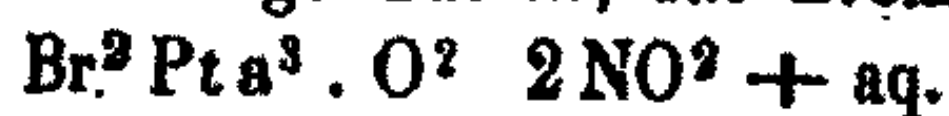
Das letzte Chlorid entsteht in geringer Menge neben Magnus'

Salz bei Zusatz von Ammoniak zu einer sauren Lösung von Platinchlorür. Das einfache Chlorid findet sich auch in der Mutterlauge nach Bereitung des Semidiamminchlorides und giebt mit Platinchlorid das Doppelchlorid, das sich durch Auskochen mit Wasser vom Magnus' Salze abscheiden lässt und aus der heiss filtrirten Lösung in dünnen quadratischen, chamoisfarbigen Schuppen krystallisirt.

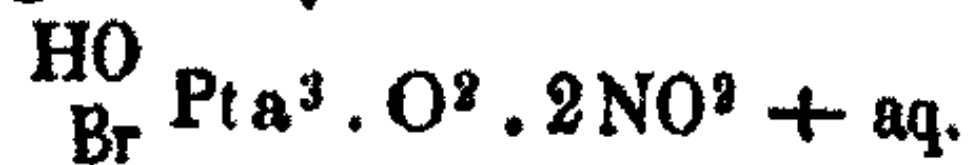
Das Doppelchlorid giebt mit Silbersalz Platinchlorürchlor Silber und das Nitrat der Base $Pt_{a^3} \cdot O^2 \cdot 2NO^2$, in weissen leichtlöslichen Krusten. Das Sulfat $Pt_{a^3} \cdot O^2 \cdot SO^2$ bildet weisse, undeutliche Krystalle, das Chlorid $Pt_{a^3} \cdot Cl^2$ tritt in farblosen Nadeln oder seidenglänzenden Schuppen auf und giebt mit $PtCl^2$ das erwähnte braunrothe Doppelsalz, oder, wie ich nach meiner Weise rationell schreiben sollte:



Von den entsprechenden Platinbasen sind dargestellt worden: das Chlorid $Cl^2 Pt_{a^3} Cl^2$ (durch Oxydation des Platinnitrates mit Königswasser), lichtgelbe sechseckige Tafeln; das Bromnitrat



leicht lösliche, goldgelbe Krystallkrusten und das Oxybromnitrat



lichtgelbes, ziemlich lösliches Krystallpulver:

Durch die Ergebnisse dieser Untersuchung, welche besonders durch Mangel an Material erschwert wurde, haben sich die im Voraus zu erwartenden einfachen Platinbasen in erfreulichster Weise completirt. Nach der früher von mir vorgeschlagenen Nomenclatur wäre natürlich die jetzt von Cleve entdeckte Base mit dem Namen Platomonodiammin zu bezeichnen; gewissermassen das Analogon des Roskobaltiaques als Diträmin aufgefasst. Wir hätten also jetzt vier Basen des Platosums zu unterscheiden; nämlich:



Platosammin, Platodiammin, Platosemidiammin und Platomonodiammin mit den vier entsprechenden Platinbasen: Platinammin bis Platinmonodiammin. Es fehlt nur noch das Semiammin Pt_{a^3} .

2. Uebér Nitrite der beiden Platinbasen Pt_{a^3} .

Ich bezeichne der Kürze wegen, wie ich es früher gethan habe, das Nitrosyl NO durch n (gleichwie Ak mit a).

Das Nitrit des Platosammins $Pt_{a^3 \cdot O \cdot n}$ giebt unter Aufnahme von Brom das Bromnitrit $Br^2 Pt_{a^3} \cdot O^2 \cdot n^2$ als schwerlösliche,

citronengelbe Tafeln. Salpetersäure erzeugt das entsprechende Nitritnitrat $(\text{NO}^2)^2 \cdot \text{O}^2 \cdot \text{Pt}^2 \cdot \text{O}^2 \cdot \text{n}^2$, leichtlösliche, ziemlich grosse, farblose Krystalle. Mit HCl giebt dieses Nitrat $\text{NO}^2 \overset{\text{Cl}}{\text{O}} \text{Pt}^2 \cdot \text{O}^2 \cdot \text{n}^2$ oder $\text{Cl}^2 \text{Pt}^2 \cdot \text{O}^2 \cdot \text{n}^2$; beide farblose oder schwach gelbe rhombische Tafeln. Das letztere Chlorid giebt mit $\text{Aq} \cdot \text{O} \cdot \text{n}$, das in Wasser lösliche, chlor- und silberhaltige Doppelnitrit $\text{Cl}^2 \text{Pt}^2 \overset{\text{a} \cdot \text{O} \cdot \text{n} \cdot \text{n} \cdot \text{O}}{\text{a} \cdot \text{O} \cdot \text{n} \cdot \text{n} \cdot \text{O}} \cdot \text{Ag}$.

Dieses interessante Salz dient zur besonderen Bestätigung meiner Auffassung der Doppelsalze der salpetrigen Säure als gepaarte Nitrosyl-complexe, entsprechend den Paarungen des Ammoniaks und des Cyans (Ch. d. Jetztzeit 351 ff., diese Ber. II. 202, IV. 45). Der ganze übrige Complex verhält sich gegen das positive Metall als gemeinschaftlich wirkendes Säureradical.

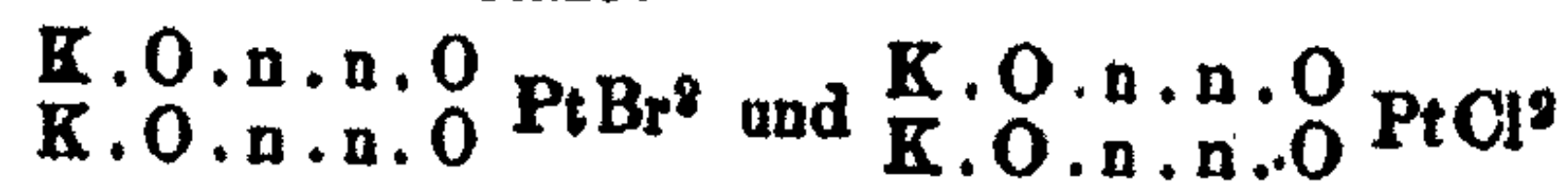
Schweflige Säure in die Lösung des Platosamminnitrites eingeleitet, giebt Schwefelsäure und $\text{Pt}^2 \cdot \text{O}^2 \cdot \text{So} + \text{aq}$, also das neutrale Sulfit der Base.

Das Nitrit des Platosemidiammins $\text{Pt}^2 \overset{\text{a} \cdot \text{a} \cdot \text{O} \cdot \text{n}}{\text{O} \cdot \text{n}}$ giebt mit Brom und Chlor die zuerst von mir dargestellten Additionsprodukte:



Um die ähnliche Constitution der Doppelnitrite mit derjenigen der Metallammoniake und der Cyandoppelsalze zu bestätigen, war es mir (bei Abfassung der oben erwähnten Arbeit l. c.) besonders angelegen, die ähnliche Additionsfähigkeit bei Einwirkung des Broms und Chlors nachzuweisen.

Ich stellte also die Salze:

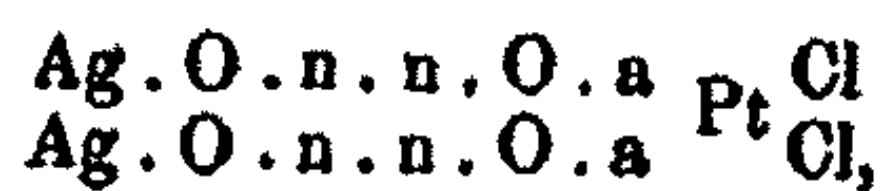


dar, und zu gleicher Zeit, da es bei diesen Versuchen sehr nahe auf der Hand lag, die Reaction von Lang mittelst Ammoniak auf Kaliumplatonitril auszuführen, auch die oben erwähnten ammoniakhaltigen Verbindungen. Weil ich aber zu der irrigen Vorstellung gekommen war, dass sich das Ammoniak zum Nitril ohne Verschiebung der Atome einfach addirte und demnach z. B. das Bromprodukt als Bromid einer eigenthümlichen nitrosylhaltigen Base $\overset{\text{a} \cdot \text{n} \cdot \text{O}}{\text{a} \cdot \text{n} \cdot \text{O}} \text{Pt} \cdot \text{Br}^2$ unfichtig auffasste, beschränkte ich mich für den Augenblick zum Nachweise durch qualitative Versuche, dass Silbersulfat unter Fällung von Bromsilber ein neues Salz entstehen lässt, dem aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel $\overset{\text{a} \cdot \text{n} \cdot \text{O}}{\text{a} \cdot \text{n} \cdot \text{O}} \text{Pt} \cdot \text{O}^2 \cdot \text{SO}^2$ zukommt. Ueber die wahre Natur des früher ganz alleinstehenden Lang'schen Körpers als normales Nitrit des Semidiammins ist kein Zweifel mehr (vergl. diese

Ber. IV. 73), und bei Kenntniss des soeben erwähnten Verhaltens der Brom- und Chlorplatosamminnitrite gegen Silbersalz ist es sogar im Voraus zu erwarten, dass die entsprechenden Derivate des isomeren Nitrites in irgend einer Weise sich so verhalten müssen, wie es aus den jetzt fraglichen Untersuchungen Cleve's hervorgeht.

Es hat sich nämlich gezeigt, dass Silbersalze allerdings Brom- (oder Chlor-)silber, aber nur zur halben Menge, abscheiden. Silbernitrat giebt neben Chlorsilber das Salz $\text{HO Pt}^{\text{a.a.}} \cdot \text{O} \cdot \text{n}$; mit Silbersulfat bleibt auch die Hälfte des Chlors (oder Broms) zurück, ebenso mit dem Nitrite $\text{Ag} \cdot \text{O} \cdot \text{n}$, wobei neben Chlorsilber ein silber- und chlorhaltiges, nicht analysirtes Salz, erhalten wurde.

Ich kann nicht umhin, in diesen bemerkenswerthen Verschiedenheiten den Einfluss der electrochemischen Beziehungen zu sehen. Es könnte heissen: wenn der Complex, wie im Platosamine an beiden, im Semidiammine nur an dem einen Angriffspunkte des Metalles Ammoniak enthält, so hat er, um negativ zu wirken, die Anbindung des Chlors in höherem Grade nöthig. Es entsteht mit Silbernitrat in jenem Falle:



in diesem wahrscheinlich:



Mit SO^2 giebt das Semidiamminnitrit einen grünen, sauren, leichtlöslichen Körper von unsicherer Zusammensetzung.

3. Sulfite der isomeren Basen Pt^2 .

Das Platodiammin giebt Doppelsalze von der allgemeinen Formel:



Das Platosemidiammin dagegen Salze von der Formel:



Der Verfasser bemerkt hierbei, dass sich die freie (an Ak nicht gebundene) Verwandtschaftseinheit des Platins sich wie in Linnon-Schnedermann's und Lang's Sulfiten zu verhalten scheint, und giebt demnach Formeln, die mit den von mir (Ch. d. Jetztzeit s. 355) gegebenen übereinstimmen.

Wie überhaupt Säuren auf einer niederen Sättigungsstufe, glaubte ich (l. c.), möchte auch die schweflige Säure gepaart auftreten können. d. b. neben den normalen Doppelsalzen (weil hier die Säure an sich zweibasisch ist) möchte es auch solche geben, die gleich wie diejenigen der salpetrigen Säure auf einer Polymerisirung des Radicals beruhen. Als Beispiele derselben Sulfite, besonders fester Bindung, wählte ich eben die erwähnten von Lang. Es zeigt sich nun, dass nur das Platin

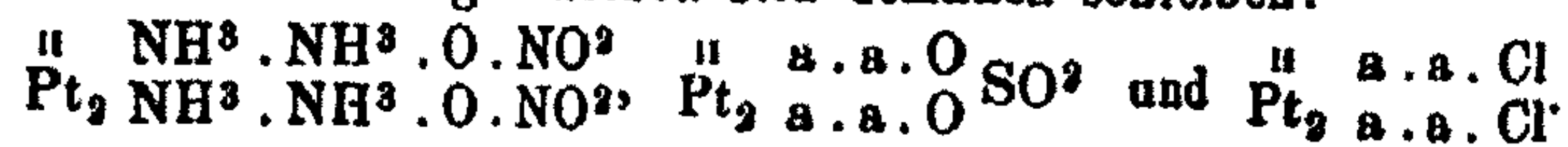
Der Entdecker dieses interessanten Körpers nimmt also hier Amid NH^2 als einatomiges Radical, oder mit anderen Worten, den nach aussen liegenden Stickstoff als unbedingt dreiatomig an. Die Verbindungen entsprächen, seiner Ansicht nach, dem Quecksilberprecipitate, als $\overset{\text{II}}{\text{Hg}} \overset{\text{II}}{\text{Cl}}$ aufgefasst.

Bis weitere Beweise vorliegen, möchte ich doch meinerseits einer anderen, wie es mir scheint, weniger gezwungenen und unserer sonst gewonnenen Erfahrung besser entsprechenden Ansicht den Vorzug geben.

Es scheint mir nämlich weniger wahrscheinlich, dass, wie es von Cleve angenommen wird, die Fähigkeit, sich mit Säuren zu vereinigen, einem Ammoniake vollständig abgeht, worin der Substituent für Wasserstoff ein Metall, wie das Platin, ist, und zwar ein Metall, wovon wir eine ganze Reihe von Stickstoffverbindungen kennen, die sich ganz normal dem Ammoniumtypus, d. h. den Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs unterordnen lassen.

Um die fraglichen Körper mit den Salzen der früher bekannten Platinbasen in Einklang zu bringen, brauchen wir nur die Gegenwart von noch 2 Atomen Wasserstoff anzunehmen, was jedenfalls durch die Ergebnisse der Analyse nicht verhindert wird, weil ohne Rücksicht auf den Wassergehalt und die schwierige Reindarstellung, ein Zuschuss von H^2 , den gefundenen Wasserstoff nur um etwa $\frac{1}{2}$ pCt. vermehren sollte.

Die bei Einwirkung von Säuren auf das anfängliche Produkt entstehenden Verbindungen liessen sich demnach schreiben:



Sie wären also normale Diamminverbindungen, entsprechend der ersten Base Reiset's, aber statt Platosum $\overset{\text{II}}{\text{Pt}}$ wäre das Metall ein ebenfalls zweiatomiges Diplatosum $\overset{\text{II}}{\text{Pt}}$ oder $\overset{\text{II}}{\text{Pt}} = \overset{\text{II}}{\text{Pt}}$.

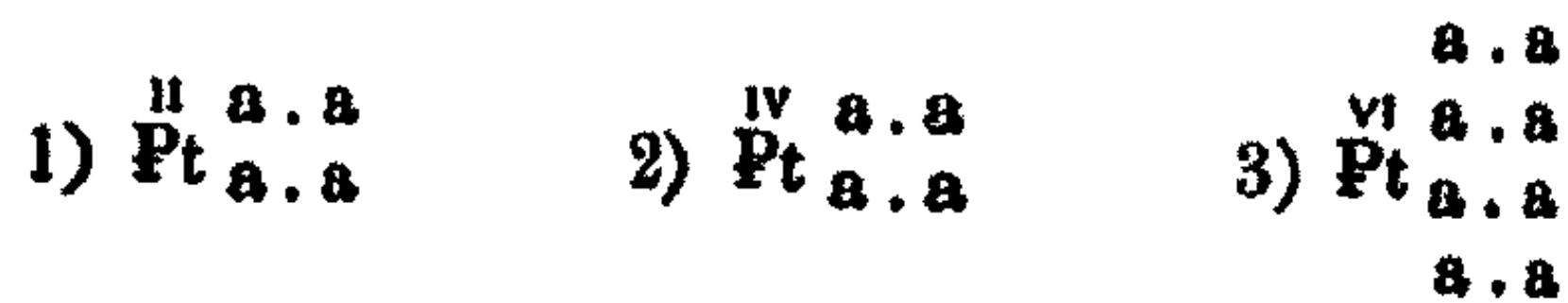
Wie bei der Entstehung des Diplatindiammins aus 2 Mol. Platindiamminjodid 2 Atome Jod ohne Ersatz weggenommen werden indem, sich 2 Atome $\overset{\text{IV}}{\text{Pt}}$ zu einem neuen Ganzen verbinden, so würden in ganz derselben Weise 2 Mol. $\overset{\text{II}}{\text{Pt}} \overset{\text{II}}{\text{a. a. Cl}}$ 2 Atome Cl unter Zusammenschliessung der beiden $\overset{\text{II}}{\text{Pt}}$ verlieren. Gleichzeitig wirkt das Alkali in gewöhnlicher Weise ein, weshalb, wie es aus dem angegebenen Verhältnisse des Salzsäureproduktes erhellt, ein Gemisch der einfachen und der condensirten Base entsteht; z. B. wenn sich von 2 Mol. von jener 1 Mol. der letzteren bildet, wäre das gemischte Produkt $\overset{\text{II}}{\text{Pt}}^2 \overset{\text{II}}{\text{Ak}}^4 \overset{\text{II}}{\text{Cl}}^3 \frac{1}{2}$.

Wirkt nun Königswasser auf das Chlorid der condensirten Base

ein, so werden die Angriffspunkte des 4atomigen Metalls zur Thätigkeit erregt, die Bindung wird doppelt und aus



Es würde bei dieser Auffassung sich keine Schwierigkeit bieten, für die drei bis jetzt durch Cleve's Untersuchungen bekannten Basen des verdoppelten Platins, gemäss meiner früher (diese Ber. VI. 50) besprochenen Principien, einfache Benennungen zu finden. Den Formeln



entsprechen die Namen: 1) Diplatodiammin; 2) Diplatodiammin; 3) Diplatindiammin. Die Base 2 bildet den natürlichen Uebergang zwischen 1 und 3, was auch in dem vorgeschlagenen Namen angedeutet wird. Das Metall tritt gesättigt als Pt^{iv} auf, aber die Verwandtschaftseinheit von Pt^{ii} , die in 1 wirkt, trägt noch zur gegenseitigen Bindung der beiden Atome bei.

Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass durch die Darstellung dieser Basen auch zur Erzielung anderer und zwar höher condensirter Platinbasen der Weg angezeigt wird. Ich hoffe später über die in dieser Richtung fortgesetzten Versuche Cleve's berichten zu können.

Ich erlaube mir in Bezug auf gewisse theoretisch nicht unwichtige Consequenzen, die sich aus dem über die fraglichen Condensationsprodukte schon jetzt Bekannten ziehen lassen, in einer besonderen Mittheilung (cf. S. 639) einige Bemerkungen zuzufügen, und werde, wie oben, weil es sich um Fragen handelt, die mich schon lange beschäftigt haben, auch dann nicht umhin können, dem einfachen Referat, rücksichtlich der Beurtheilung der Thatsachen, ebenfalls meine eigenen Ansichten beizufügen.

Weil aber zufolge der Wichtigkeit des Gegenstandes diese Mittheilung einen grösseren Raum in Anspruch nimmt, als von Anfang an berechnet, finde ich es am angemessensten, dieselbe bis zu einer nächsten Correspondenz über andere chemische Leistungen aufzuschieben.

203. B. Tollens aus Göttingen, am 17. Juli.

H. Hübner und Carl Müller haben eine Arbeit über die Ueberführung des Dichlorhydrins vom Siedepunkt 174° in das vom Siedepunkt 182° ausgeführt.

Anschliessend an ihre früheren Mittheilungen haben die Verfasser aus dem Allylkohol, den sie sowohl aus dem rohen wie aus dem genau bei 174° siedenden Dichlorhydrin mit Natrium dargestellt haben, durch Behandlung mit trockenem, salzsäurefreiem Chlor wieder ein Dichlorid dargestellt. Dies Dichlorid ist aber nicht dasjenige, aus dem der Allylkohol gebildet worden war, sondern ein isomeres Dichlorhydrin vom Siedepunkt 182° , und zwar dasselbe, welches auch durch Vereinigung von Chlor mit Allylkohol und Oxalsäure entsteht, wie Tollens (Zeitschr. für Chem. 1869, S. 174, Ann. Chem. Pharm. 156, S. 164) früher gezeigt hat. Die Verf. haben sich hiervon durch einen besonderen Versuch überzeugt und die Bedingungen zu erforschen gesucht, unter welchen das Chlorid vom Siedepunkt 182° am reichlichsten entsteht. Um endlich nachzuweisen, dass dies Chlorid vom Siedepunkt 182° noch eine Hydroxylgruppe enthält, wurde es mit Phosphorchlorid in Trichlorhydrin übergeführt.

Ferner arbeiteten H. Hübner und Nat. M. Terry über das α -Sulfotoluol.

Das krystallisirte Bromtoluol wurde mit gutem Erfolg durch den Carmichael'schen Saugtrichter, während es sich in einer Kältemischung befand, vom flüssigen Bromtoluol getrennt.

Das reine krystallisirte Bromtoluol wurde in rauchender Schwefelsäure gelöst und aus ihr das α -Bromsulfotoluol durch ein Kalksalz $(C^6H^3CH^3BrSO^2O)^2Ca + 4H^2O$, welches in das bekannte α -Baryumsalz und dies in das ebenfalls bekannte α -Kupfersalz übergeführt wurde, abgeschieden. Die freie Säure bildet in Wasser leicht, in Aether schwer lösliche Tafeln. Sie verändert sich beim Erhitzen auf $150-210^{\circ}$ nicht, da die so hoch erhitze Säure dasselbe Amid gab wie die nicht erhitze Säure. Das Amid $C^6H^3CH^3BrSO^2NH^2$ bildet lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt $260-267^{\circ}$.

Die Säure giebt mit Wasser und Natriumamalgam α -Sulfotoluol, $C^6H^4CH^3SO^2OH$, als zerfliessliche Krystallmasse.

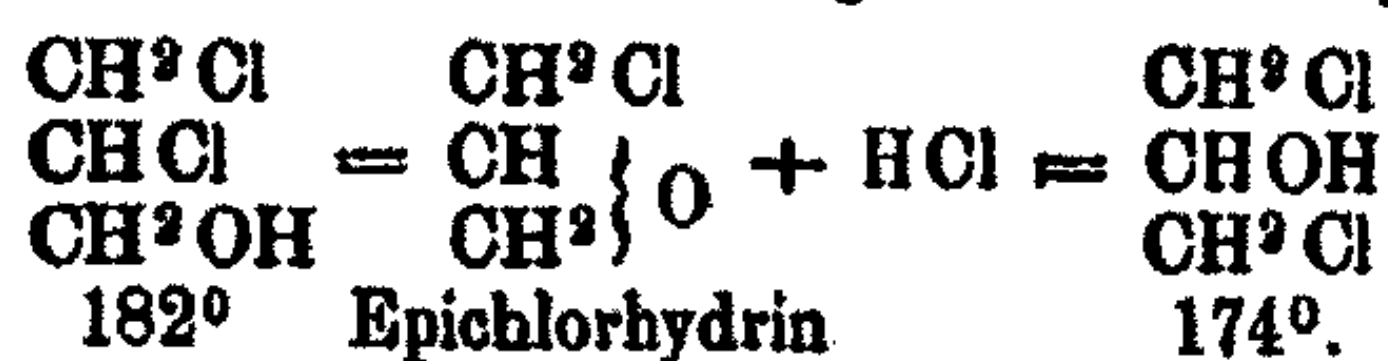
Folgende Salze wurden untersucht:

1. $(C^6H^4CH^3SO^2O)^2Pb + 4H^2O$ farblose Nadeln.
2. $(C^6H^4CH^3SO^2O)^2Ba + H^2O$ monokline Krystalle.
3. $(C^6H^4CH^3SO^2O)^2Ca + (H^2O?)$ Nadeln.
4. $(C^6H^4CH^3SO^2O)K + H^2O$ monokline Tafeln.

Das Amid $C^6H^4CH^3SO^2NH^2$ bildet farblose, monokline Prismen vom Schmelzpunkt $152-153^{\circ}$. Die Verf. werden diese Sulfosäuren der Oxydation unterwerfen, um sich zu überzeugen, dass die SO^2OH -Gruppe in ihnen stets im Benzol steht.

S. P. Sadtler hat eine Untersuchung über Iridiumäthylenverbindungen ausgeführt. Reines Iridium wurde nach der Methode von Wöhler und Muchlé, und Martius und Birnbaum durch Schmelzen mit Cyankalium und Krystallisation der Baryumdoppelsalze hergestellt. Concentrirtes Iridiumchlorid reagirt auf absoluten Alkohol und nach Zusatz von Chlorkalium resp. Chlorammonium scheiden sich $\text{IrCl}_4(\text{C}^2\text{H}^4)^2(\text{KCl})^2$ und $\text{IrCl}_4(\text{C}^2\text{H}^4)^2(\text{NH}^4\text{Cl})^2$ mit 2 oder 3 Mol. H^2O in braunrothen Krystallen ab.

Mit G. Münder in Gemeinschaft hat Ihr Correspondent aus dem bei 182° siedenden Allylalkoholchlorür mittelst Kali bei 117° siedendes Epichlorhydrin und hieraus Dichlorhydrin vom Siedepunkt 174° erhalten nach den folgenden Gleichungen:



Das rohe Dichlorhydrin ist, wie Ihr Correspondent vermuthete (s. die oben angeführten Citate) und Hübner und Müller bestätigten (Zeitschr. f. Chem. 1870, S. 343), ein Gemenge beider isomerer Flüssigkeiten, welche durch successives Behandeln mit Kali und Salzsäure in Epichlorhydrin und in dasselbe Dichlorhydrin übergeführt werden.

Mit G. Rinne gemeinschaftlich ist von Ihrem Correspondenten das Allylcyanür rein dargestellt worden durch wiederholtes Erhitzen von Allyljodür mit trockenem Cyankalium auf 110° . Das erhaltene Product gab neben wenig unter 100° siedender, penetrant riechender Flüssigkeit, bei $116-118^\circ$ siedendes Allylcyanür. Es ist identisch mit dem von Will und Kirner aus Senf erhaltenen und giebt wie jenes bei 71° schmelzende Crotonsäure, welche also auch identisch mit der von Kekulé dargestellten ist.

Um Acrylsäure zu bereiten, haben wir überschüssigen Allylalkohol mit sehr verdünnter Chromsäuremischung in der Kälte oxydirt, konnten jedoch neben wenig einer ein syrupförmiges Bleisalz gebenden Substanz nichts als Ameisensäure auffinden. Hierdurch, sowie durch einen von Ihrem Correspondenten zu diesem Zweck besonders ausgeführten Versuch, ist jedoch die Nichtbildung der Essigsäure bei Oxydation des Allylalkohols bewiesen, woraus sich ergibt, dass in demselben nicht die zur Bildung der Essigsäure nöthige Gruppe CH^3 vorhanden ist. Folglich kann auch die aus dem Allylcyanür entstehende Crotonsäure nicht CH^3 enthalten, sondern sie wird am besten als $\text{CH}^2::\text{CH}-\text{CH}^2-\text{COOH}$ aufgefasst. Für Acrylsäure würde Ihr Correspondent ebenfalls $\text{CH}^2::\text{CH}-\text{COOH}$ als beste Formel erachten und die von Wislicenus (d. Ber. IV., S. 523) für dieselbe vorgeschlagene Art der Sauerstoffgruppierung, z. B. für die Benzilsäure reserviren.

Ihr Correspondent hat seine Versuche über die Einwirkung von Kalihydrat auf Allylalkohol fortgeführt und die Entstehung des normalen Propylalkoholes bei dieser Einwirkung weiter constatirt durch Ueberführung des rohen Alkoholgemenges in Essigäther, Abscheiden des Propylalkohols aus bei 101—103° siedendem Propylacetat und Oxydirung desselben zu Propionsäure.

In den übrigen bei der Reaction von Kali auf Allylalkohol entstehenden Producten sind Propionsäure, Mesityloxyd und Pboron oder Isomere nachgewiesen worden.

Ferner möchte Ihr Correspondent darauf aufmerksam machen, dass bei Bestimmungen von Chlor, Brom, Jod nach Carius die Substanzkügelchen, wenn sie nach dem Erhitzen mitgewogen werden, nur von böhmischem Glase sein dürfen, indem solche aus gewöhnlichem Glase beim Erhitzen mit Salpetersäure nicht unbedeutend an Gewicht verlieren (bis 30^{tes} beim Erhitzen auf 220°)

204. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

3005. G. Haseltine, London. (Für A. Lawe, Kingston, Canada)
„Ueberziehen von Eisen und Stahl mit Gold und Silber auf electrolytischem Wege.“ Datirt 16. November 1870.

An den positiven Pol einer Batterie wird ein Stück Gold befestigt, an den negativen ein Stück Kupfer, und die beiden Electroden werden in eine Cyankaliumlösung — $\frac{1}{2}$ Unze Cyankalium auf 1 Pinte Wasser — getaucht. Nach einiger Zeit ist das Kupfer mit Gold überzogen, das selbe wird nun entfernt und an dessen Stelle das zu vergoldende Eisen gebracht. Für die Versilberung wird Silber anstatt Gold genommen.

3020. J. Galletly und W. M^c Ivor, Addiewall, Schottland.
„Behandlung von Kohlenwasserstoff- und sonstigen Oelen.“
Datirt 18. November 1870.

Beim Raffiniren sowohl von Paraffinölen, Petroleum u. s. w. als auch bei jenem von Rüb-, Lein- und andern vegetabilischen Oelen wird das Material durch zu lange Berührung mit der Schwefelsäure mehr oder weniger beschädigt. Das Patent beschreibt einen langen, flachen Trog, der ein rasches Entfernen des Oeles möglich macht und gleichzeitig eine genügende Berührung desselben mit der Säure sichert.

3076. W. T. Read, London. „Reinigung von Bier.“ Datirt
24. November 1870.

Die Reinigung wird mittelst Aluminiumchlorürs bewerkstelligt, das gewisse organische Unreinigkeiten niederschlägt. Von einer Lösung,

deren spec. Gew. 1,15 ist, wurden ein bis fünf Theile mit 1000 Theilen von Bier vermischt.

3087. G. Haseltine, London. (Für J. W. Middleton, Philadelphia, Ver. Staaten). „Eisen- und Stahl-Bereitung.“ Datirt 24. November 1870.

Dies Patent bezieht sich vorzugsweise auf die Construction der Oefen und auf die mechanischen Prozesse, doch wird auch einer originellen Raffinierungsmethode Erwähnung gethan. Die Tiegel, in denen das geschmolzene Roheisen sich befindet, haben auf dem Boden kleine verschlossene Thontöpfe; in diesen Töpfen ist Chlorcalcium, Natron oder Kochsalz. Im geeigneten Augenblicke werden diese Töpfe durch Torpedos zersprengt und das Salz wird nun durch die geschmolzene Masse geschleudert. Der Torpedo wird durch den electricischen Funken in Bewegung gesetzt.

3093. H. Larkin, Theydon Gernon (England) und W. White, London. „Darstellung von Chlor“ Datirt 25. November 1870.

Das Chlor wird durch Einwirkung von Sauerstoff auf gewisse metallische Chloride bei hoher Temperatur erhalten. Die practische Ausführung dieser Methode kann vielfach modificirt werden. Unter Anderem wird das geschmolzene Chlorid durch erhitze, Sauerstoff führende, Röhren rinnen gelassen.

3098. S. Desborough, London. „Darstellung von Seife.“ Datirt 25. November 1870.

Es bezieht sich dieses Patent auf die Bereitung einer besseren Qualität Seife aus gelber oder brauner, schlechterer Sorte. Die Verbesserung wird durch Beimischung von unterschwefligsaurem Natron zu Wege gebracht. Eine Lösung von 28 Pfunden dieses Salzes in 4 Gallonen Wassers wird mit 2½ Centnern von Rohseife (engl.) erhitzt. Das Product ist eine schöne, harte Seife.

3125. H. S. Bethell, London. „Material für Pflasterung.“ Datirt 29. November 1870.

Das Patent beschreibt die Einzelheiten der Vermengung von mineralischen Stoffen mit Kohlentheer, oder Pech, gewonnen aus solchem Theer, und erklärt das Product für ein vorzügliches Pflasterungsmittel.

3133. J. A. Lee, Lydney (England) und E. Sweetapple, Oxford. „Papierfabrikation.“ Datirt 30. November 1870.

Dies bezieht sich auf die vorläufige Behandlung von Holz, Stroh und dergleichen Materialien mit kaustischem Kali und darauf folgendem

Bleichen und Waschen. Die Hauptverbesserung liegt in der, bei jenen Prozessen angeordneten Maschinerie.

3134. C. W. Siemens, London. „Reduction von Eisenerzen behufs Darstellung von Stahl.“ Datirt 30. November 1870.

Der Zweck dieses Prozesses ist die Erzeugung von „Stücken“ reducirten Eisens anstatt Eisens von pulveriger oder schwammiger Form, wie dies gewöhnlich der Fall ist. Die Erze werden zusammen mit compactem Brennmaterial in eine geschlossene Kammer gebracht, welche von aussen geheizt wird. Das Brennmaterial nimmt eine Abtheilung für sich in der Kammer ein. Das aus diesem Brennstoffe entstehende Kohlenoxyd passirt das erhitzte Erz, dem es Sauerstoff entzieht und so zu Kohlensäure wird; diese strömt zurück zur erhitzten Kohle, wo sie zu Kohlenoxyd reducirt wird und als solche wieder zum Erz streicht, und diese Reactionen gehen so lange fort, bis alles Erz zu Metall reducirt worden ist. In diesem Prozesse findet eine complete Reduction statt, und es geschieht dies viel schneller als bei den gewöhnlichen Methoden, da das Kohlenoxyd nicht mit Stickstoff gemengt ist, welches die Thätigkeit des Ersteren sehr verzögert. Das Einführen des Erzes in die Kammer geschieht durch verschliessbare, schief laufende Schachte, durch welche auch die überschüssigen Gase der Kammer entweichen. Die in diesem Canale langsam hinabgleitenden Erzstücke werden durch die heissen, nach aussen strömenden, Gase ihrer flüchtigen Bestandtheile, wie Wasser und Schwefel, beraubt.

Dies sind die Grundzüge des Siemens'schen Verfahrens; das Patent giebt eine weitere Beschreibung der Details der Kammer und der Fütterung derselben.

3138. W. Hackney, Landore, Wales. „Reduction von Eisenerzen behufs Darstellung von Stahl.“ Datirt 30. November 1870.

Wie oben erwähnt, erscheint das auf gewöhnliche Weise reducirte Eisen in Pulver- oder Schwammform, und als solches absorbirt es in der Hitze grosse Mengen Sauerstoff, was ein nochmaliges Reduciren nöthig macht, bevor das Rohmetall in Stahl übergeführt werden kann. Um dies Oxydiren zu verhüten, comprimirt der Patentinhaber das reducirte Schwammisen in geschlossenen Gehäusen zu einer dichten Masse und lässt dieselbe kühlen, bevor sie auf die Schmelzherde für die Stahlbereitung gebracht wird.

3139. H. Larkin, Theydon Gernon (England), A. Leighton, Liverpool und W. White, London. „Eisen- und Stahl-Bereitung.“ Datirt 30. November 1870.

Das in diesem Patente beschriebene Verfahren bezweckt die Ausschliessung von Silicium, Schwefel, Phosphor und andern Unreinigkei-

ten aus Eisen und Stahl. Roheisen oder Eisenerz wird in Salzsäure aufgelöst, wodurch Theile der genannten Beimischungen in Verbindung mit dem aus der Salzsäure gebildeten Wasserstoff davongehen, die übrigen Theile aber durch Absitzen, Auskrystallisiren u. s. w. abgetrennt werden. Die Eisenchlorürlösung wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand in Calciröfen bis zur Rothglath erhitzt unter gleichzeitigem Zutreten von Wasserdampf und atmosphärischer Luft. Das so erzeugte reine Eisenoxyd wird dann reducirt, entweder auf gewöhnliche Weise durch Kohle, oder durch den im ersten Stadium des Processes gewonnenen Wasserstoff. Im Falle der ersteren Reductionsweise wird der Ueberschuss der in's Eisen eingetretenen Kohle durch die Bessemer Methode weggebrannt; im zweiten Falle wird ein vorzügliches kohlenstofffreies Eisen erhalten.

3190. P. Kagenbusch, London. „Abscheidung von Metallen aus deren Silicaten.“ Datirt 5. December 1870.

Das Erz wird zerkleinert und mit einigen Flussmitteln vermengt zum Schmelzen gebracht. Auf 1 Theil Silicat werden genommen: $\frac{1}{2}$ Th. Kalk, $\frac{1}{2}$ Th. calcinirtes Natron, $\frac{1}{8}$ Th. Salmiak, $\frac{1}{8}$ Th. Borax und $\frac{1}{2}$ Th. Holzkohle. Wenn die Masse in Fluss gekommen ist, so wird sie mit einem Messingstabe umgerührt. Dieser Messingstab erzeugt Electricität und reagirt so auf die Masse in vortheilhafter Weise.

3194. J. H. Johnson, London. (Für W. J. Laude, Melbourne, Australien.) „Bleichen von Schaf- und Baumwolle.“ Datirt 5. December 1870.

Eine Lösung in 50 Theilen Wasser von 1 Theile der folgenden Composition: 16 Theile Seife und 1 Theil Cyankalium in 80 Theilen Wassers — ist als vorzügliches Bleichmittel für oben genannte Materialien angegeben.

3208. P. Spence, Manchester. „Darstellung von cyansaurem Kalium und von Berlinerblau.“ Datirt 6. December 1870.

Eisenoxyd, das zur Reinigung von Gas benutzt gewesen, wird mit etwa 7 pro Cent gelöschten Kalkes in kaltem Wasser längere Zeit umgerührt. Nach Absitzen wird die klare Lösung abgezapft und derselben Eisenchlorür zugesetzt; ein Niederschlag bildet sich, den der Patentinhaber rohes Berlinerblau nennt. Dieser Niederschlag wird durch Waschen gereinigt, nachher mit Pottasche behandelt, wenn cyansaures Kalium gewünscht wird, — mit Kalkmilch und demnächst mit Eisenchlorür, wenn reines Berlinerblau gefordert wird.

Preisaufgaben.

Preis Ausschreibung für die Werthbestimmung der Rüben-Rohzucker.

Von der Annahme ausgehend, dass die in den Rohzuckern sich vorfindenden unverbrennlichen Salze die alleinige Ursache der Melassenbildung seien, ist in den letzten Jahren, namentlich in Frankreich, ein Verfahren üblich geworden, um aus der Menge dieser Salze (der Asche) die Ausbeute an krystallirtem weissem Zucker, die ein Rohzucker bei der Raffination geben wird, auf theoretischem Wege festzustellen. Da die Melassen der verschiedenen Rübenzucker-Fabriken in der Mehrzahl der Fälle Aschensalze und Zucker fast constant in dem Verhältniss von 1:5 enthalten, so leitete man aus dieser Beobachtung nach dem Vorgange Sostmann's (Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie Bd. XVI, S. 703) den Schluss ab, dass je 1 Theil Aschensalz 5 Theile Zucker in den unkrystallisirbaren Zustand zu versetzen und damit ungewinnbar zu machen vermöge. Dem entsprechend bemessen nun die französischen Zuckerfabrikanten und Händler den Raffinationswerth der Rohzucker in der Art, dass sie den fünffachen Betrag der in denselben sich findenden Asche von der durch Polarisation gefundenen Zuckermenge in Abzug bringen und die sich ergebende Differenz als theoretische Ausbeute (*Rendement théorique*) bezeichnen und für die Preisbestimmung maassgebend sein lassen; ein Verfahren, welches dann auch in anderen Ländern, namentlich in Grossbritannien, Eingang gefunden und die ältere ungenügende Methode der Werthbestimmung nach Typen, Farbe etc. verdrängt hat.

Nachdem aber die Voraussetzungen, worauf dieser Modus der Werthberechnung fusst, zuerst durch die Arbeiten Scheibler's (ebendasselbst Bd. XVII, S. 449; Bd. XVIII, S. 399) als unrichtige bezeichnet und weitere beweisende Beläge für die Unrichtigkeit durch Untersuchungen im Vereins-Laboratorium von Marschall (ebendasselbst Bd. XX, S. 339 u. 619), sowie durch die schönen Versuche von Feltz (ebendasselbst Bd. XX, S. 357; dieser Jahrg. S. 167) beigebracht worden sind, erschien es an der Zeit, die Frage aufzuwerfen, ob dieser Modus beizubehalten, resp. von den deutschen Interessenten zu adoptiren sei, oder durch ein anderes richtigeres Verfahren ersetzt werden könne?

Während der am 16. und 17. d. M. zu Berlin abgehaltenen General-Versammlung der Mitglieder unseres Vereines wurde jedoch bei der Discussion der im Hinblick auf diese Sachlage gestellten Frage 31 des Programms, welche lautete:

„Ist es wünschenswerth, für die Werthbestimmung der Rohzucker des Handels, neben deren Polarisation einen melassimetrischen Quotienten für die Nichtzuckerstoffe zur Berechnung der wahrschein-

lichen Netto-Ausbeute (des sogenannten theoretischen Rendements) einzuführen, und welche Vorschläge können in dieser Richtung gemacht werden?“

folgende Resolution einstimmig angenommen:

„Die zollvereinsländischen Zuckerfabrikanten erklären, dass der Coefficient 5, welcher Seitens der französischen Börse als Maassstab für den melassimetrischen Werth der in den Rohzuckern enthaltenen Salze festgestellt wurde, nicht wissenschaftlich begründet ist.“

Gleichzeitig wurde dann weiter das Vereins-Directorium aufgefordert, durch Aussetzen eines angemessenen Preises, Arbeiten und Untersuchungen anzuregen, die geeignet sein möchten, ein wissenschaftlich begründetes genaues Verfahren der Untersuchung und Werthbestimmung der Rüben-Rohzucker herbeizuführen. Dem entsprechend setzen wir mit Genehmigung des Vereins-Ausschusses einen Preis von
Tausend Thalern

für die Lösung der folgenden Aufgabe aus:

„Der Ertrag an krystallisirtem weissen Zucker aus verschiedenen Rüben-Rohzuckern steht nicht in einem direkten Verhältniss zu der Polarisation derselben. Welche Untersuchung und Berechnung ist einzuschlagen, um die Ausbeute (Rendement), welche ein Rüben-Rohzucker an raffinirtem weissen Zucker gewähren wird, im Voraus theoretisch festzustellen?“

Für den Fall, dass eine vollständige Lösung dieser Aufgabe nicht erfolgen sollte, bleibt vorbehalten, diejenigen Arbeiten, welche am meisten geeignet erscheinen, die Aufgabe ihrer Lösung näher zu bringen, in angemessener Weise zu honoriren.

Der ausschliessende Zeitpunkt für die Einsendung von Bewerbungsarbeiten, welche in deutscher Sprache abgefasst sein müssen, ist der 31. Januar des künftigen Jahres. Die Bewerbungsschriften sind an das Directorium des Vereines, und zwar zu Händen des Geheimen Raths Dr. Riedel in Berlin, Klosterstrasse 75, zu adressiren, und muss jede derselben mit einem Motto versehen und dieses auf dem Aeussern eines beigefügten versiegelten Converts, welches den Namen des Verfassers enthält, wiederholt sein.

Die Entscheidung über die Zuerkennung des ausgesetzten Preises, eventuell eines Honorars für die Lösung nicht erreichende, doch wesentlich fördernde Arbeiten, erfolgt durch eine Commission von Sachverständigen und wird in der General-Versammlung des Vereines im Mai 1872 bekannt gemacht werden.

Berlin, im Mai 1871.

Das Directorium des Vereines für die Rübenzucker-Industrie im Zollverein.

Riedel. Sombart. Treutler.

Preis Ausschreibung für die drei besten Arbeiten über die zweckmässigste und gerechteste Art der Preiszuerkennung bei der nächsten Wiener Weltausstellung.

Bei allen Weltausstellungen haben die Aussteller über die Methoden der Preisurtheilungen laute und, wie selbst viele Jurors offen eingestanden, gar oft auch gerechte Klage geführt. Es wäre gewiss sehr wünschenswerth, wenn bei der nächsten Wiener Weltausstellung, um diesen Beschwerden gerecht zu werden, die bei früheren Weltausstellungen bestandenen Uebelstände bezüglich der Preisurtheilungen völlig beseitigt werden könnten. Die Beantwortung der Frage, wie das möglich zu machen wäre, ist eine Aufgabe, deren Lösung vor allem ein eingehendes Studium der Frage der Preisurtheilungen nach zwei Richtungen erfordert, indem

1. die bisherigen Uebelstände bei den Preisurtheilungen sorgsam erforscht, und
2. die Mittel zur Abhülfe entweder im Wege einer Verbesserung der bis nun angewendeten Methoden, oder durch Auffindung einer ganz neuen Methode angegeben würden.

Die zu lösende Aufgabe ist eine so schöne, so nützliche und so bedeutende, — denn es handelt sich dabei um nichts weniger als den Weg zu finden, Gerechtigkeit zu üben gegen die Aussteller aller fünf Welttheile — das sie wohl kein Mann der Wissenschaft oder Praxis im In- und Auslande nicht eines besonderen Nachdenkens für würdig erachten sollte.

Von dieser Erwägung ausgehend, hat der n. ö. Gewerbe-Verein auf Antrag eines seiner Mitglieder, des Hrn. Franz Ritter v. Wertheim, beschlossen, die nachfolgende Preisfrage zur Beantwortung auszuschreiben:

„In welcher Weise können die Uebelstände der Preisurtheilung, wie sie bei früheren Ausstellungen zu Tage getreten sind, bei der Wiener Weltausstellung im Jahre 1873 möglichst vollständig, zweckmässig und in einfachster Weise vermieden werden, entweder durch Verbesserung einer der früher angewendeten Methoden, oder durch Anwendung einer neuen Methode.“

Für die beste Beantwortung dieser Frage werden von Seiten des n. ö. Gewerbe-Vereines die, von dem Antragsteller Hrn. Franz Ritter v. Wertheim gewidmeten, drei Preise für Inländer und Ausländer: eine grosse goldene und zwei grosse silberne Medaillen erteilt.

Die Preise können nur jenen Preisbewerbern erteilt werden, welche folgende Bedingungen erfüllen:

- I. Darf die Beantwortung der Preisfrage nicht blofs in einem unmotivirten Vorschlage bestehen, sondern es muss die Beantwortung in Form einer, wenn auch noch so kurz gehaltenen Abhandlung erfolgen, in welcher der Preisbewerber die Methoden der früheren Aus-

stellungen mit Rücksicht auf ihre Vorzüge und Mängel kritisch beleuchtet, um dann seinen eigenen, eingehend motivirten Vorschlag daran zu knüpfen.

II. Zur Preisbewerbung können nur jene Arbeiten zugelassen werden, welche spätestens October 1871 eingereicht sind.

Die Zusendung erfolgt versiegelt mit einem Motto.

III. Das Manuskript bleibt literarisches Eigenthum der Preiswerber, nur bedingt sich der n. ö. Gewerbe-Verein den Ausdruck der Abhandlung in seiner eigenen Zeitschrift ohne besonderes Honorar.

IV. Die Rücksendung der eingesendeten Manuskripte findet nicht statt, doch steht es den Preisbewerbern frei, diese durch einen Bevollmächtigten während dreier Monate nach der Preiserteilung im Bureau des n. ö. Gewerbe-Vereins abholen zu lassen.

Preiserteilung.

Die Preiszuerkennung erfolgt spätestens in der December-Generalversammlung 1871.

Die Preis-Jury wird seiner Zeit vom n. ö. Gewerbe-Verein zusammengesetzt:

Die Namen der Prämirten werden nicht nur in den Wiener Zeitungen, sondern auch in einigen der geleseeneren Blätter des Auslandes, der engeren Heimat des also Ausgezeichneten, veröffentlicht werden.

Nächste Sitzung: Montag, 24. Juli.

Sitzung vom 24. Juli.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung kommen zur Wahl:

1) als einheimisches Mitglied

Hr. W. Königs, Berlin,

2) zu auswärtigen Mitgliedern:

die Herren

Alex. von Bagh, Fabrikbesitzer, Ehrenfeld bei Cöln,

Herm. Breidtenbach, „ do. „

W. Hasenbach, Erbach bei Eltville,

W. Körner, Professor, Mailand.

Popoff, Professor aus Warschau, Bonn,

Axel Schleisner, Kopenhagen,

W. Zorn, Leipzig.

Hr. A. W. Hofmann legt photographische Ansichten eines neuen Laboratoriums in Pesth, die ihm von Hrn. Prof. v. Than übersandt worden sind, vor. Alle diejenigen, welche sich für Laboratoriumseinrichtungen interessiren, würden von den übersendeten Blättern mit Nutzen Kenntniss nehmen. Hr. v. Than habe sich bei dem Entwurfe und der Ausführung der Pläne des architektonischen Beiraths des Hrn. F. Zastrau zu erfreuen gehabt, dessen hervorragendes Talent, zumal für die künstlerische Lösung der in Beziehung auf Form oft widerstrebenden Aufgaben, sich bereits auch bei dem Berliner Laboratoriumsbau bewährt habe. Beide hatten das schon vorhandene Material in glücklichster Weise bei dem Bau des Pesther Laboratoriums verwerthet und dem Vorhandenen vieles Neue hinzugefügt. Niemand werde die Pläne aus der Hand legen, ohne Hrn. v. Than für Mittheilung derselben dankbar zu sein.

Hr. Hofmann erkundigt sich ferner nach dem Befinden des Hrn. Schatzmeisters Schering, der in jüngster Zeit nicht unerheblich erkrankt ist: es werden befriedigende Nachrichten über dessen Besserung gegeben.

Der Präsident begrüsst das auswärtige Mitglied, Hrn. Prof. Blomstrand, unter den Anwesenden und macht die Mittheilung, dass die Gesellschaft eines ihrer Mitglieder, Hrn. Dr. W. Schlebusch in Freiburg, durch den Tod verloren habe.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Dr. W. Knop, Bonitirung der Ackererde, Geschenk des Verfassers.

Mittheilungen.

205. O. Hesse: Ueber die Anwendung der Polarisation zur Bestimmung des Werthes der Chinarinden.

(Eingegangen am 19. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die starke Ablenkung der Polarisationssebene, welche die meisten Chinaalkaloide bewirken, soll sich, nach de Vry*) vortrefflich zur Werthbestimmung der Rinden eignen. Freilich scheint dabei de Vry ganz ausser Acht zu lassen, dass dieser Werth nicht allein vom Chinin-gehalt bedingt wird, denn sonst würden ja die Rinden, welche aus den asiatischen Cinchonaplantagen neuerdings wiederholt in grösseren Posten in Amsterdam und London angeboten wurden und die zum Theil de Vry nicht unbekannt geblieben sind, nicht zu enorm hohen Preisen verkauft worden sein, da sie doch meist nur äusserst geringe Mengen Chinin enthielten, bisweilen auch frei davon waren. Wenn ich nicht irre, so beabsichtigt de Vry den Werth der Chinarinden nur nach deren Chiningehalt zu bemessen; es wäre dann gewiss ein leichtes, denselben mittelst des Polariskopes zu bestimmen, wenn diese Rinden eben nur Chinin enthielten. So aber wird dieses Alkaloid in der Natur von fünf und vielleicht noch von mehr Basen begleitet, die zwar nicht alle gleichzeitig in ein und derselben Rinde vorkommen, immerhin aber in solcher Weise, dass die Beobachtung der Ablenkung der Ebene, welche die Gesamtheit der Alkaloide einerseits und der in Aether schwer lösliche Antheil derselben andererseits bewirkt, in den meisten Fällen nicht ausreicht, um daraus auch nur ein annähernd richtiges Urtheil über den Werth der Rinde fällen zu können. Dazu kommt noch, dass der Wirkungswerth $[\alpha]$ nur bei Chinin und Chinidin richtig ermittelt worden ist, nämlich für

Chinin in alkohol. Lösung $\alpha_j = -184^\circ 35$ nach de Vry u. AllnardChinidin " " $\alpha_j = -113^\circ$ " Scheibler,**)

während $[\alpha]$ bei den übrigen Chinaalkaloiden, dem Conchinin und Cinchonin, bezüglich der Richtigkeit noch einiges zu wünschen übrig lässt. Endlich findet sich nach de Vry und J. Jobst in den Javarinden eine amorphe Base vor und überdiess in den Neilgherry-Rinden nach meinen Beobachtungen nicht selten Paricin, beides Substanzen, die bezüglich ihres optischen Verhaltens so gut wie unbe-

*) The pharm. Journ. and Transact. No. 53. S. 1. 1871.

***) Mittel von 8 gut übereinstimmenden Versuchen, wozu Hr. Dr. Scheibler ein von mir dargestelltes, absolut reines Präparat verwendete. Pasteur, welcher für das offenbar nicht reine Alkaloid $[\alpha] = -144^\circ 61$ fand, nennt es Cinchonidin, eine Bezeichnung, die zu mancherlei Widersprüchen führt, welche aber bei der von Winkler zuerst gebrauchten Bezeichnung wegfällen. Ich behalte daher für dieses Alkaloid, selbst nach der Erklärung des Hrn. de Vry in the pharm. Journ. and Transact. [3] No. 28 S. 543 auch fernerhin für dieses Alkaloid den Namen Chinidin bei, werde jedoch später bei einer anderen Gelegenheit die Gründe, die mich dazu bestimmen, noch besonders vorbringen.

kannt sind, aber sicherlich Einfluss auf die Ablenkung des Chinins haben; denn selbst, wenn die beiden Alkaloide im reinsten Zustande optisch völlig unwirksam sein sollten, was noch nachzuweisen ist und somit die Linksdrehung des Chinins nicht beeinträchtigen würden, so bewirken sie doch anderseits, dass von den übrigen Basen, insbesondere von dem Conchinin, wenn solche mit Aether behandelt werden, ein nicht unerheblicher Theil mit in Lösung geht. Selbst aber in dem Falle, dass beide amorphe Basen fehlten, nimmt Aether vom Conchinin und Chinidin gerade so viel auf, dass sich die zweite Beobachtung, d. i. die mit dem angeblich unlöslichen Antheil, von der Wahrheit ziemlich entfernen muss. Dagegen wird sich der Chiningehalt wahrscheinlich in der Weise ermitteln lassen, dass man die neutralisirte schwefelsaure Lösung sämmtlicher Chinabasen mit einem kleinen Ueberschuss von weinsaurem Kalinatron ausfällt und den aus Chinin- und Chinidintartrat bestehenden Niederschlag nach vorheriger Auflösung in verdünnter Schwefelsäure auf seine Ablenkung prüft, da anzunehmen ist, dass die grosse Differenz, die beide Basen für sich in Betreff von $[\alpha]$ zeigen, auch bei ihren Tartraten entsprechend stattfinden wird.

206. O. Hesse: Chemische Studien über die Alkaloide des Opiums.
(Eingegangen am 22. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Von den vielen Verfahren, die zur Darstellung des Morphins in Vorschlag gebracht und zum Theil auch angewendet worden sind, wird das von Robertson-Gregory angegebene als dasjenige bezeichnet, nach welchem man die übrigen Alkaloide des Opiums am besten gewinnen könne. Es war daher für mich von besonderem Interesse zu untersuchen, ob die neuen Alkaloide, das Cryptopin, Laudanin, Codamin, Lanthopin und Mekonidin ebenfalls nach diesem Verfahren zu erhalten seien; die Lösung dieser Frage war um so eher für mich zu erzielen, als ich grade über eine grössere Menge von der fraglichen schwarzen Mutterlauge disponirte, aus welcher sich das Morphin-, Codein- und Pseudomorphinchlorhydrat abgeschieden hatte. Diese Lauge wurde zunächst mit dem gleichen Volumen kalten Wassers verdünnt, mit Ammoniak im Ueberschuss ausgefällt, die klare Lösung mit Aether extrahirt und dieser in der Weise weiter behandelt, wie ich in Annal. Chem. Pharm. CLIII, 47 angegeben habe. Es wird daselbst angeführt, dass die erhaltenen Alkaloide durch Natronlauge in zwei Theile zerlegt werden können, nämlich in eine Partie, die in der Aetzlauge unlöslich ist, und eine andere, die sich im Ueberschuss des Alkalis löst.

Die alkalische Lösung nun, welche im vorliegenden Falle erhalten wird, liefert nach der frühern Weise behandelt, zuerst eine geringe

Menge Lanthopin. Das Filtrat hiervon enthält weder Codein, das bekanntlich schon als Chlorhydrat gewonnen worden ist, noch Mekonidin, denn es färbt sich auf Zusatz von etwas Schwefelsäure beim Erwärmen nicht roth. Das Mekonidin wird also, wie nach seinen Eigenschaften zu urtheilen nicht anders sein kann, bei dem genannten Verfahren zersetzt. Ein gleiches Resultat stand für Codamin in Aussicht; doch ist es mir schliesslich gelungen, eine geringe Quantität dieses seltenen Alkaloides zu erhalten. Dafür lässt sich aber das Laudanin leicht gewinnen, da man nur nöthig hat, die Lösung mit Ammoniak auszufällen und den harzigen Niederschlag in möglichst wenig siedendem, verdünntem Alkohol zu lösen, worauf beim Erkalten des letzteren weisse Krystalle anschliessen, aus welchen das Laudanin mittelst HJ, womit es eine schwerlösliche Verbindung bildet, abzuscheiden ist. Das Laudanin hat dann eine der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ entsprechende Zusammensetzung, also nicht $C_{20}H_{23}NO_3$, wie früher auf Grund einer Analyse angegeben wurde. Schmelzpunkt 166° , statt früher 165° ; im Uebrigen fanden die frühern Angaben ihre Bestätigung. Auch beim Codamin gestattete sein Verhalten zu HJ und AgJ die völlige Reindarstellung resp. die Entfernung einer Substanz, die namhaften Einfluss auf die Zusammensetzung der Base ausübt. Das Codamin schmilzt bei 126° (statt früher 121°) und besitzt im Uebrigen die bereits bekannten Eigenschaften. Seine Formel ist noch nicht sicher ermittelt; sie würde nach einer Analyse $C_{20}H_{23}NO_4$ sein.

Der oben erwähnte in Aetzlaug unlösliche Niederschlag, welcher das Thebain und Papaverin enthalten musste, wurde in Essigsäure gelöst und die Lösung bei Gegenwart von etwas Alkohol genau neutralisirt, wobei ein aus Papaverin und Narkotin bestehender krystallinischer Niederschlag resultirte, der mittelst Oxalsäure in seine Bestandtheile zerlegt wurde. Für das Narkotin ergab sich die von Matthiessen und Foster ermittelte Formel $C_{22}H_{23}NO_7$. Es schmilzt bei 176° anstatt 170° und bildet mit Platinchlorid das Doppelsalz $(C_{22}H_{23}NO_7HCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$. Ein Narkotin von einer andern Zusammensetzung als die angegebene habe ich bis jetzt noch nicht auffinden können.

Das Papaverin ist, wie bekannt, nach der Formel $C_{21}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt. Es löst sich, wenn es absolut rein ist und nur kleine Mengen von Alkaloid angewendet werden, in reiner concentrirter Schwefelsäure farblos; meist beobachtet man aber, dass z. B. ein Krystall von Papaverin in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure in Folge der Erwärmung, die nothwendig beim Zusammentreffen von concentrirter Säure mit der festen Base stattfinden muss, eine schwach blaue Färbung zeigt, und dann erst, nachdem die erste Einwirkung vorüber ist, löst sich der Rest des Krystalls farblos. Daher kommt es auch, dass, wenn man grössere Mengen von Papaverin mit concentrirter

Schwefelsäure übergiesst, diese sich ausnahmslos blau färben und später eine Lösung geben, deren Farbenintensität nicht im rechten Verhältniss zur angewandten Menge Substanz steht, offenbar weil nach der anfänglichen Einwirkung nur noch eine geringe Zersetzung stattfindet. Bemerkenswerth dürfte noch sein, dass eine Auflösung von Papaverin in concentrirter Schwefelsäure auf Zusatz von Wasser eine harzige, nach kurzer Zeit erstarrende Fällung von Papaverinsulfat giebt. Kein anderes Opiumalkaloid giebt diese Reaction, denn Pseudomorphin, das ebenfalls aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser gefällt wird, giebt ein krystallinisches Pulver, keine harzige Ausscheidung. Wenn Chlorzink nach den Angaben von Hrn. E. L. Mayer*) nur kurze Zeit auf salzsaures Papaverin, das nicht rein ist, einwirkt, so werden die Verunreinigungen desselben zerstört und es resultirt ein salzsaures Alkaloid, welches bezüglich seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften mit dem reinen Papaverinchlorhydrat übereinkommt, daher die Gleichung



Papaverin nach Mayer angebl. neues Derivat

nach welcher sich Hr. Mayer die Reaction verlaufen denkt, überflüssig ist. Verdünnte Salpetersäure führt das Papaverin sehr leicht in Nitropapaverin $C_{21}H_{20}(NO_2)O_4 + H_2O$ über, das in farblosen, äusserst dünnen, bei 163° schmelzenden Prismen erhalten werden kann, die aber auch die Eigenschaft besitzen, dass sie sich am Licht äusserst rasch gelb färben, besonders wenn sie noch feucht sind. Mit den Säuren bildet dieses neue Alkaloid sehr hübsch krystallisirende Salze z. B. mit Oxalsäure $C_{21}H_{20}(NO_2)O_4, C_2H_2O_4 + 2H_2O$, die meist an die Salze des Cryptopins erinnern. Letztere Base unterscheidet sich vom Papaverin durch H_2O , welches sie mehr enthält; es liesse sich deshalb das nitrirte Papaverin, da es sein Krystallwasser beim Erhitzen nicht abgiebt, ohne gleichzeitig Zersetzung zu erleiden, als Nitrocryptopin betrachten, entstanden nach der Gleichung $C_{21}H_{21}NO_4 + NHO_3 = C_{21}H_{20}(NO_2)O_4$. Diese Ansicht findet indess in den Salzen des Nitropapaverins nicht die erwünschte Stütze; auch besitzt das Nitrocryptopin wesentlich andere Eigenschaften als das Nitropapaverin.

Die neutralisirte essigsäure Lösung, welche bei der Abscheidung von Narkotin und Papaverin erhalten wurde, enthält noch das Thebain, welches sich auf Zusatz von pulverisirter Weinsäure als Bitartrat abscheidet. Dieses Salz löst sich leicht in concentrirter Salzsäure auf. Bringt man daher zur essigsäuren Lösung anstatt Weinsäure concentrirte Salzsäure, so ist keine Ausscheidung vom Thebainsalz zu erwarten, dagegen bestehen jetzt die in Menge sich ausscheidenden

*) Diese Berichte IV 128.

Krystalle, welche denen des Thebaintartrates ähneln, aus salzsaurem Cryptopin. Indem ich so verschiedene Mittel in Anwendung brachte, habe ich aus dieser dunkelgefärbten Lösung noch folgende drei Alkaloide abscheiden können: Protopin $C_{20}H_{19}NO_5$, Laudanosin $C_{21}H_{27}NO_4$ und Hydrocotarnin $C_{12}H_{15}NO_3$. Es würde zu weit führen, wollte ich hier die Details der Verfahren angeben, die mich in den Besitz dieser interessanten Substanzen brachten; ich werde darüber an einem andern Orte berichten und jetzt nur folgendes anführen:

Cryptopin besitzt die Formel $C_{21}H_{23}NO_5$, die namentlich durch die Analyse mehrerer Salze ermittelt wurde, während die Base für sich immer etwas zu wenig Kohlenstoff ergab. Vielleicht kommt dies daher, dass dem Alkaloid noch ein zweites, wahrscheinlich homologes, etwa nach der Formel $C_{20}H_{21}NO_5$ zusammengesetztes Alkaloid anhaftet. Ich würde es Deuteropin nennen. Das Cryptopin schmilzt bei 217° , löst sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol, nicht in Aether, reagirt stark basisch, neutralisirt die Säuren und liefert damit Salze, die fast durchgehends anfangs gelatiniren, späterhin doch in Krystallen anschliessen. Mit Salzsäure bildet es zwei Salze, nämlich $C_{21}H_{23}NO_5 \cdot HCl + 6 H_2O$ und $5 H_2O$, dagegen kein Salz mit $2 HCl$, wie T. und H. Smith glauben gefunden zu haben. Aus seiner neutralen Lösung wird es auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in der Kälte in gelatinösen Massen, in der Wärme in zarten Prismen gefällt, die kein saures Salz sind, denen aber Salzsäure hartnäckig anhaftet, die an trockner Luft allmählig abdunstet.

Protopin, $C_{20}H_{19}NO_5$, aus dem Rohcryptopin abgeschieden, gleicht sehr dem vorigen Alkaloid, bildet indess mit Salzsäure solide, dem Papaverinchlorhydrat ähnliche Prismen. Seine Salze gelatiniren nicht; es schmilzt bei 202° , ist ebenfalls schwer löslich in Alkohol und fast unlöslich in Aether.

Laudanosin, $C_{21}H_{27}NO_4$, löst sich schwer in kaltem Benzin, dagegen leicht beim Erwärmen desselben, und bildet farblose bei 89° schmelzende Prismen. Alkohol löst es äusserst leicht und scheidet es in Krystallen ab, indess nur dann, wenn es rein ist. Aus Aether, der es ebenfalls leicht löst, scheidet es sich in blumenkohlähnlichen weissen Massen ab. Reagirt basisch, neutralisirt die Säuren und bildet insbesondere mit HJ ein schwerlösliches Salz.

Hydrocotarnin, $C_{12}H_{15}NO_3$, krystallisirt in grossen, farblosen Prismen mit $\frac{1}{2} H_2O$ als Krystallwasser, welche bei 50° schmelzen, dann das Krystallwasser abgeben. Bei 100° verflüchtigt sich allmählig das Alkaloid, allerdings unter gleichzeitiger Zersetzung. Wenn höher erhitzt wird, erinnern die sich entwickelnden Dämpfe an den penetranten Geruch der rohen Carbonsäure. Löst sich sehr leicht in Aether und Alkohol. Zu concentrirter Schwefelsäure verhält es sich gerade so wie das Narkotin. Reagirt basisch und neutralisirt verdünnte Säuren,

doch sind die Salze, wie z. B. das Chlorhydrat, $C_{12}H_{15}NO_3$, $HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$, sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist und deshalb schwer zu erhalten.

Bei dieser Untersuchung, die noch im Gange ist und durch eine Untersuchung über die physiologische Wirkung mehrerer dieser Basen ergänzt wird, hat mir namentlich zur Erkennung der vielen, oft in geringer Menge zu erhaltenden Alkaloide eine unreine concentrirte Schwefelsäure vortreffliche Dienste geleistet. Man erhält eine solche Säure, wenn man reines Eisenoxydhydrat mit concentrirter reiner Schwefelsäure erhitzt, wobei offenbar Spuren von Eisenoxyd in Lösung gehen, oder einfacher, wenn man zur reinen Säure Spuren von Eisenchlorid bringt. Sie bildet sich bisweilen ganz von selbst, wenn concentrirte Säure längere Zeit in Glasgefässen aufbewahrt bleibt, offenbar in Folge der Corrosion des Glases durch die Säure.

Als Beispiele dieser Verschiedenheit der Farbenreaction, je nachdem man die eine oder andre Säure anwendet, führe ich die folgenden auf:

	Reine Säure löst		Eisenoxydhaltige Säure löst	
	bei ca. 20°	ca. 150°	ca. 20°	ca. 150°
odein . . .	farblos	schmutzig grün	blau	schmutzig grün
odamin . .	"	schmutzig roth violett	intensiv grünlich blau	dunkelviolet
audanin.	äußerst schwach rosa	schmutzig rothviolett	braunroth, ähnlich einer Lösung von salpetersaurem Kobalt	anfangs grün, dann dunkelviolet
audanosin	schwach rosa, doch etwas stärker wie bei Laudanin	"	"	"
ryptopin	anfangs gelb, dann violett, endlich dunkelviolet werdend	schmutzig grün	dunkelviolet	schmutzig grün
rotopin . .	anfangs gelb, dann roth, endlich bläulich roth	schmutzig braungrün	"	schmutzig braungrün.

207. Fr. Sintenis: Beiträge zur Kenntniss der Benzyläther.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 22. Juli, verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Zu den verhältnissmässig wenig studirten Körpergruppen gehören die Aetherarten der aromatischen Alkohole. Ueber das Verhalten
IV/II/11

derselben gegen Chlor oder Brom liegen meines Wissens keine Versuche vor. Eine Untersuchung in dieser Richtung versprach einigermaßen interessante Resultate, da beispielsweise im Benzylmethyläther $C_6H_5CH_2OCH_3$ das Haloid entweder in das einatomige Alkoholradical oder in das Radical des Benzylalkohols C_7H_7 eintreten und im letzteren Fall entweder den Wasserstoff des aromatischen Kerns oder den der Seitenkette CH_2 ersetzen konnte.

Mit den Anisolen, von denen bekanntlich Substitutionsproducte dargestellt sind, können diese Aether kaum verglichen werden. Denn bei den Anisolen steht der, das einatomige Alkoholradical tragende, Sauerstoff mit dem Benzolkern in unmittelbarer Bindung z. B. $C_6H_5OCH_3$, bei den eigentlichen aromatischen Aethern ist dagegen der Benzolrest durch ein kohlenstoffhaltiges Zwischenglied mit dem Sauerstoff verbunden.

Substitutionsversuche mit den Benzyläthern boten unter anderem auch deshalb Interesse, weil möglicherweise, ähnlich wie bei den Homologen des Benzols, die Substitution entweder im Kern oder in der Seitenkette stattfinden konnte, je nachdem das Haloid in der Kälte resp. bei Anwesenheit von Jod, oder in der Siedhitze einwirkte.

Es wurden daher zunächst einige Benzyläther und zwar der Benzylmethyl- und der Benzyläthyläther unter den verschiedenen Bedingungen, unter welchen sonst die Bildung von Substitutionsproducten erfolgt, der Einwirkung von Chlor ausgesetzt. Es wurde ferner der Chlorbenzyläthyläther $C_6H_4ClCH_2OC_2H_5$, der wegen seines Chlorgehaltes im aromatischen Kern sich von den normalen Aethern unterscheiden konnte, in Arbeit genommen. Es wurde endlich der Benzylphenyläther $C_6H_5CH_2OC_6H_5$ in den Kreis der Untersuchung gezogen, weil er seiner eigenthümlichen Constitution wegen besonders interessante Resultate erwarten liess. Dieser Körper kann nämlich von der einen Seite als Derivat des Anisols, in welchem ein Wasserstoffatom des Methyls durch Phenyl vertreten ist, von der anderen Seite als Abkömmling des Benzylalkohols aufgefasst werden.

Aus vielen Beobachtungen ergab sich, dass die Benzyläther bei directer Einwirkung von Chlor oder Brom weder in der Kälte noch in der Wärme Substitutionsproducte zu bilden im Stande sind, dass sie vielmehr in nicht uninteressanter Weise zersetzt werden. Erst durch Herstellung eigenthümlicher Bedingungen gelang es, einige Substitutionsproducte des Benzylphenyläthers darzustellen.

Behandelt man den Benzylmethyläther (Siedepunct $167 - 168^\circ$) oder den Benzyläthyläther mit trockenem Chlor in der Kälte, so entstehen als Zersetzungsproducte Bittermandelöl C_6H_5COH und Chlor-methyl resp. Chloräthyl unter Freiwerden von Salzsäure. Der Chlorbenzyläthyläther zerfällt unter den gleichen Bedingungen in gechlortes Bittermandelöl C_6H_4ClCOH und Chloräthyl. Bei Behandlung dieser Aether mit Chlor in der Siedhitze werden aus dem Benzylmethyl-

und Benzyläthyläther - Benzoylchlorid C_6H_5COCl und Chlormethyl resp. Chloräthyl, aus dem Chlorbenzyläther - Chlorbenzoylchlorid $C_6H_4ClCOCl$ und Chloräthyl erhalten.

Die Reactionen gehen demnach in ganz anderer Weise vor sich, als die bei Substitution aromatischer Verbindungen durch Chlor oder Brom gemachten Erfahrungen erwarten liessen. Die entstandenen Zersetzungsproducte lassen nicht daran zweifeln, dass das Chlor im ersten Momant irgend ein Wasserstoffatom der Seitenkette substituirt, worauf das Molecül zerfällt.

Als dann der Benzyläthyläther bei Anwesenheit von Jod mit Chlor in der Kälte behandelt wurde, entstand gechlortes Bittermandelöl C_6H_4ClCOH und auffallenderweise Jodäthyl anstatt Chloräthyl. Das so gewonnene gechlorte Bittermandelöl kochte bei $210-213^\circ$ und lieferte bei Oxydation Parachlorbenzoesäure.

Auch der Benzylphenyläther $C_6H_5CH_2OC_6H_5$, von dessen Structur erwartet werden durfte, dass er leichter als die Benzyläther Substitutionsproducte bilden würde, zeigte ebenso wenig Beständigkeit gegen Chlor, Brom und Jod. Was die Darstellung dieses Aethers, der von Lauth und Grimaux bereits in unreinem Zustande erhalten wurde, anlangt, so gelang es mir, denselben vollkommen rein zu erhalten. Man erhitzt Benzylchlorid mit Phenolkalium in alkoholischer Lösung, destillirt nach vollständiger Zersetzung den Alkohol ab, entfernt durch Destillation mit Wasserdämpfen die Verunreinigungen, welche aus Phenol, Benzylchlorid etc. bestehen und behält im Rückstand den Aether als ölige Substanz neben Chlorkalium. Letzteres wird in Wasser gelöst. Der Aether erstarrt in der Kälte bald zu einer festen Masse, die nach dem Trocknen durch Destillation gereinigt wird. Der auf diese Weise bei $280-290^\circ$ erhaltene Körper lässt sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren. Sein Siedepunkt liegt bei $286-287^\circ$, sein Schmelzpunkt bei $38-39^\circ$.

Als Chlor und Brom auf diesen Aether in der Kälte einwirkten, wurden als Zersetzungsproducte Trichlorphenol (Schmelzpunkt $57-58^\circ$) und Tribromphenol (Schmelzpunkt 95°) einerseits und Benzylchlorid resp. Benzylbromid andererseits erhalten. Eine Zersetzung in dieser Richtung, natürlich mit Bildung weniger substituirtter Phenole, trat schon bei Einwirkung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Aether ein. Es liegt auf der Hand, dass das Halogen im ersten Moment ein Wasserstoffatom des unmittelbar mit Sauerstoff zusammenhängenden Phenyls ersetzt hat und erst dann die Spaltung des Molecüls eingetreten sein kann. Diese konnte nur durch die gebildete Wasserstoffsäure hervorgerufen sein, in ähnlicher Weise, wie die Anisole durch Jodwasserstoff zerlegt werden. Es wurde dadurch wahrscheinlich, dass auch der reine Aether bei dem Erhitzen mit Wasserstoffsäure dieselbe Zersetzung zeigen würde. Dieser Voraussetzung entsprach ein qualitativer Versuch, indem nach Erhitzen des Benzylphenyläthers mit concentrirter

Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° als Zersetzungsproducte Benzylchlorid und Phenol erhalten wurden.

Diese Beobachtungen liessen vermuthen, dass es durch Hinwegnahme der gebildeten Wasserstoffsäure im Moment des Entstehens gelingen werde, die Verseifung des Aethers zu vermeiden und so Substitutionsproducte zu erhalten. Ich habe mich darin mit Erfolg des frisch gefällten Quecksilberoxyds bedient, welches bekanntlich von Hlasiwetz zu einem ähnlichen Zweck bei der Darstellung von Jodphenolen schon angewandt worden ist.

Bromsubstitutionsproducte können in folgender Weise dargestellt werden.

In der alkoholischen Lösung des Aethers wird etwas mehr als die berechnete Menge Quecksilberoxyd suspendirt und Brom allmählig hinzugefügt. Die aus der durch die eingetretene Reaction erhitzten Flüssigkeit nach dem Erkalten sich abscheidende ölige Substanz wird abgehoben und durch Auswaschen mit kaltem Alkohol von dem Quecksilberbromid und durch Lösen in Aether von dem Quecksilberoxyd befreit. Sie erstarrt nach dem Verdunsten des Aethers fast ganz zu einer festen Masse. Diese wird durch Auspressen möglichst gereinigt und aus heissem Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Es entstehen so lange, weisse Nadeln, die in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol sind. Natronlauge und kohlensaures Natron lassen sie unverändert. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 59—59,5°. Nach der Analyse kommt ihnen die Formel $C_{13}H_{11}OBr = C_6H_5CH_2OC_6H_4Br$ zu.

Zur Darstellung des Chlorsubstitutionsproductes verfährt man in folgender Weise. Man lässt auf den in alkoholischer Lösung befindlichen Aether so lange Chlor einwirken, bis das im Ueberschuss vorhandene Quecksilberoxyd fast vollständig in Quecksilberchlorid verwandelt ist. Aus der heissen alkoholischen Lösung, welche von dem zurückgebliebenen Quecksilberoxyd abgegossen wird, entstehen nach dem Erkalten Krystalle neben einer öligen Substanz. Die Krystalle werden herausgenommen, ausgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Sie haben die Gestalt von langen Nadeln, ihr Schmelzpunkt liegt bei 71—71,5°. In den übrigen Eigenschaften verhalten sie sich dem Benzylmonobromphenyläther analog. Ihre Formel ist, wie die Analysen ergaben: $C_{13}H_{11}OCl = C_6H_5CH_2OC_6H_4Cl$.

Es wird jetzt meine Aufgabe sein, weitere Substitutionsproducte dieses Aethers, deren Existenzfähigkeit kaum zu bezweifeln ist, darzustellen, sowie das Verhalten desselben gegen Ammoniak und Salpetersäure zu untersuchen. Ebenso werde ich den Benzylmethyläther etc. mit Chlor und Brom bei Anwesenheit von Quecksilberoxyd behandeln, da es nicht unwahrscheinlich ist, unter dieser Bedingung Chlor oder Brom an Stelle von Wasserstoff daselbst einzuführen.

208. L. Henry: Vermischte Notizen.

(Eingegangen am 24. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

§. 1. Ueber die Isomerie der Glycerinderivate von der Formel $(C_3H_5)X_3$.Wenn man für das Radical C_3H_5 des Glycerins die Structurformel

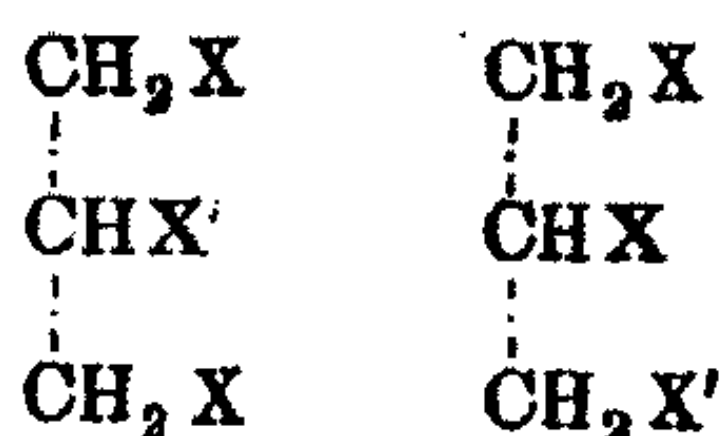
annimmt, so folgen daraus

die nachfolgenden Bemerkungen für die Glycerinderivate $(C_3H_5)X_3$.

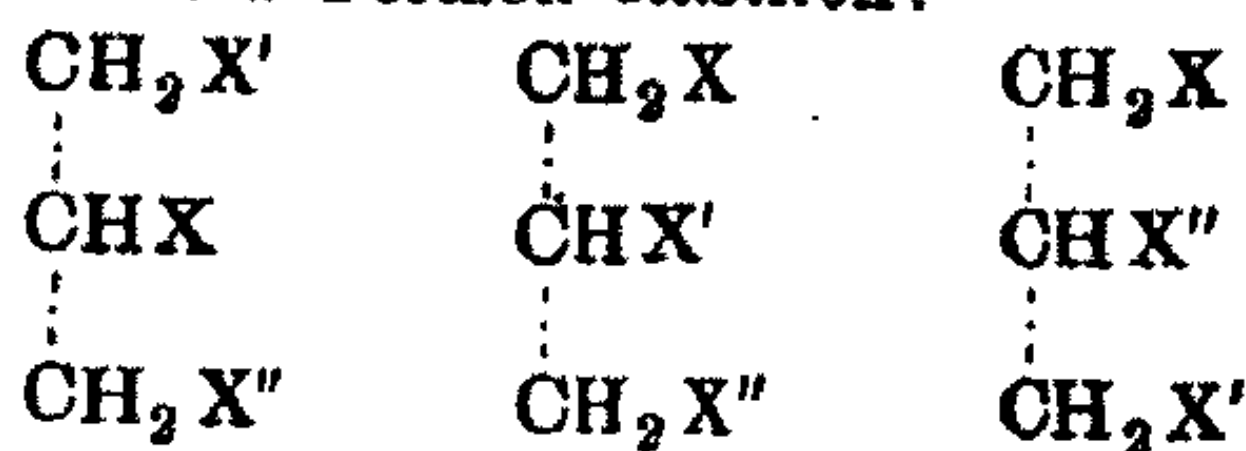
1. Die einfachen Derivate $(C_3H_5)X_3$, d. h. diejenigen, in welchen die 3 Radicale X (einfach oder zusammengesetzt) dieselben sind, können nur in einer Form bestehen; man kennt in der That nur ein Glycerin $C_3H_5(OH)_3$, nur ein Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$, nur ein Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ etc. Ich will hier noch bemerken, dass die entsprechenden einfachen Derivate dieselben sind, ob sie direct vom Glycerin oder von den Allylverbindungen abstammen.

2. Die gemischten Derivate, d. h. diejenigen, in denen die Radicale verschieden sind, bestehen oder können in verschiedenen Formen bestehen, je nach dem die verschiedenen Radicale eine oder die andere Stelle einnehmen.

a) Die Doppelverbindungen $C_3H_5(X)_2X'$ können jede in zwei isomeren Arten bestehen.



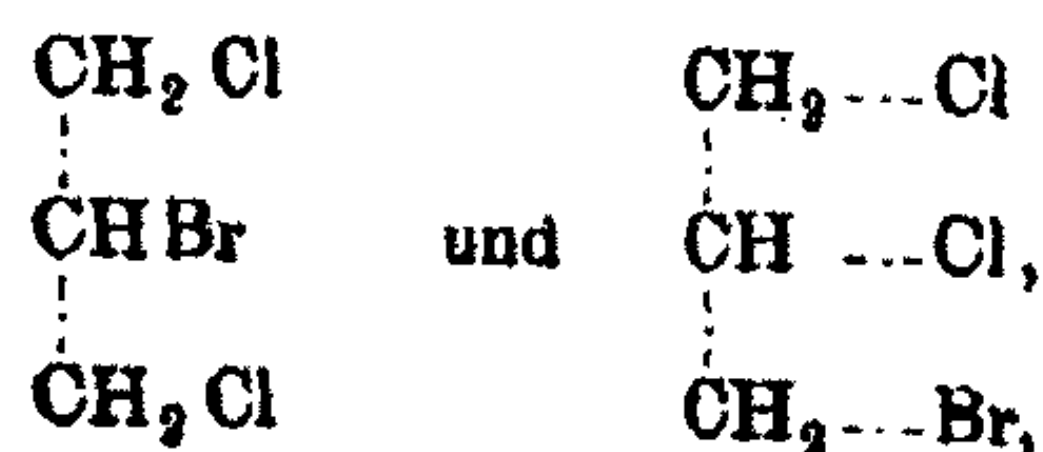
b) Die dreifachen Verbindungen $C_3H_5XX'X''$ können jede unter drei verschiedenen Formen existiren:



Man wird diese Isomeriefälle nur nach langen und genauen Untersuchungen, in Bezug auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Körper, feststellen können. Die Vergleichung entsprechender, gesättigter Derivate $C_3H_5X_3$, welche einerseits vom Glycerin, andererseits von Allylverbindungen abstammen, werden hierfür grosse Dienste leisten.

Man sieht voraus, dass die Verschiedenheiten, welche zwischen diesen isomeren Producten bestehen, in vielen Fällen sehr gering sein werden.

Ich habe hauptsächlich beobachtet, dass die beiden Dichlorbromhydrine



welche man bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Chlorobromhydrin, und von Phosphorpentachlorid auf Dichlorhydrin erhält, ebenso wie die beiden Propylenchlorobromüre in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften identisch sind.

Ich setze diese Untersuchungen fort.

§. 2. Ueber verschiedene Glycerinderivate.

Bichlorojodhydrin $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{J}$.

Dieser Körper bildet sich bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chlorojodhydrin $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl} \cdot \text{J} \cdot (\text{HO})$. Man reinigt ihn nach dem gewöhnlichen Verfahren.

Die Substanz ist eine farblose Flüssigkeit, von schwach ätherartigem Geruch, welche an der Luft, wie die Jodverbindungen im Allgemeinen, sich braun färbt. Die Dichte bei 9° ist = 2,0476, der Körper siedet, ohne sich zu zersetzen, bei ungefähr 205° . Er reagirt neutral, wird aber schnell sauer, wenn er feucht ist. Er ist unlöslich im Wasser.

I. 0,3250 Grm. Substanz gaben 0,7086 Grm. eines Gemenges von 2 AgCl und AgJ.

II. 0,3946 Grm. gaben 0,8574 Grm. desselben Gemenges.

$(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{J}$	berechnet	gefunden	
		I.	II.
$\text{C}_3\text{H}_5 = 41$	} 198 — 82,84%		
$\text{Cl}_2 = 71$			
$\text{J} = 127$		82,67	82,37

Simpson*) hat einen ähnlichen Körper bei der Einwirkung von Chlorjod auf Jodallyl $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{J}$ erhalten.

Chlorobromojodhydrin $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl} \cdot \text{Br} \cdot \text{J}$.

Dieser Körper entsteht, wenn man Phosphorpentabromid auf Chlorojodhydrin wirken lässt und ihn auf die gewöhnliche Weise reinigt.

Er besitzt ähnliche Eigenschaften, wie $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{J}$.

Er ist eine farblose, neutrale Flüssigkeit, wenn er frisch bereitet ist, welche einen schwach ätherischen Geruch besitzt. Die Substanz wird im Lichte schnell braun, und bei Gegenwart von Wasser sauer. Sie ist unlöslich im Wasser. Dichte bei 9° = 2,325. Man kann den

*) Ann. Ch. Ph. CXXXVI. 8. 141.

Körper nicht destilliren, weil er sich dabei unter Bildung von Jod und sauren Dämpfen zersetzt.

I. 0,3972 Grm. gaben 0,7924 Grm. eines Gemenges von Allyl, AgBr und AgJ.

II. 0,3470 Grm. eines anderen Productes gaben 0,6986 Grm. desselben Gemenges.

C_3H_5ClBrJ	berechnet	gefunden	
		I.	II.
$C_3H_5 = 41$			
$Cl = 35,5$	242,5 85,53 g	85,39	86,16.
$Br = 80$			
$J = 127$			

Ich habe ein ähnliches Product bei der Einwirkung von Chlorjod auf Bromallyl erhalten.*)

Chlorbromonitrin $(C_3H_5)ClBr(NO_3)$.

Dieses Product entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Chlorbromhydrin $(C_3H_5)(HO)BrCl$. Man fügt letzteres in kleinen Portionen unter Umrühren zu dem Gemenge von Salpeter- und Schwefelsäure. Die Reaction ist wenig lebhaft; das Product sinkt zu Boden, man wäscht es mit Sodalösung und Wasser und trocknet es über $CaCl_2$.

Man erhält so eine dicke Flüssigkeit, welche frisch bereitet farblos ist, sich jedoch bald braun färbt; sie besitzt einen stechenden Geruch und einen bitter-sauren Geschmack und ist unlöslich im Wasser. Die Dichte bei $+9^\circ$ ist = 1,7904. Der Körper ist schwer verbrennlich.

I. 0,5396 Grm. gaben 0,8014 Grm. eines Gemenges von AgCl und AgBr und 0,0077 Grm. Ag.

II. 0,5320 Grm. gaben 0,8067 Grm. AgBr + AgCl und 0,0041 Grm. Ag.

$(C_3H_5)ClBr(NO_3)$	berechnet	gefunden	
		I.	II.
$C_3H_5 = 41$	115,5 52,81 g	52,65 g	53,24 g
$Cl = 35,5$			
$Br = 80$			
$N = 14$			
$O_3 = 48$			

Chloronitroschwefelsaures Glycerin $(C_3H_5)Cl(NO_2)(HSO_4)$.

Dieser Körper bildet sich bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf chloroschwefelsaures Glycerin*) oder bei der Einwirkung eines Gemenges von Salpeter- und Schwefelsäure auf Epichlorhydrin. Er ist eine sehr dicke, zähe Flüssigkeit, welche nicht destillirbar und in Wasser unlöslich ist. Diese verschiedenen dreifachen Glycerinäther, welche 3 verschiedenen Säuren entsprechen, haben ein gewisses In-

*) Diese Berichte III. S. 851.

***) Oppenheim, diese Ber. III. S. 785.

über diesen Gegenstand zu geben. Das Verfahren, welches mir die beiden Resultate gab, ist das, welches Berthelot und Reboul angewendet haben, d. h. die Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf ein Gemenge von concentrirtem Glycerin und Eisessig.

Beim Sättigen mit Salzsäure nimmt das Gemenge bedeutend am Volum zu. 2 Liter Glycerin, welche man so lange erhitzt hatte, bis das Thermometer 170° zeigte, und 1200 CC. Eisessig oder im Ganzen 3200 CC. gaben 4700 CC. Product.

Ich bereitete das Salzsäuregas durch Erhitzen roher Salzsäure des Handels; es ist dies die beste und vortheilhafteste Methode. Um das Gas zu trocknen, lässt man es zuerst durch eine leere, in kaltgehaltenem Wasser stehende Flasche, dann durch H_2SO_4 und endlich durch $CaCl_2$ gehen. Die Säure wird in zwei grossen Kolben, welche im Ganzen ungefähr 5—6 Liter enthalten und zur Hälfte gefüllt sind, erhitzt. Zum vollständigen Sättigen eines Gemenges von 2 Litern Glycerin und 1200 CC. Eisessig muss man dieselben dreimal wechseln. Man braucht daher im Ganzen ungefähr das von 18 Litern flüssiger, roher Salzsäure entwickelte Gas, d. h. ein wenig mehr als 20 Kilogramm roher Salzsäure. Die Operation ist, selbst wenn man nicht sehr rasch erhitzt, in 7—8 Stunden beendigt.

Wenn man das mit HCl gesättigte Gemenge destillirt und die von 180 — 220° übergehenden Portionen mit dem Product mischt, welches sich auf Zusatz von Soda zu den bei 140 — 180° siedenden ausscheidet, erhält man etwas mehr rohes Dichlorhydrin (Dichlorhydrin und Acetochlorhydrin) als man Glycerin anwandte (in Volumen).

3600 CC. rohes Dichlorhydrin, wie man es beim Sättigen von Glycerin und Eisessig mit HCl nach der Destillation bis zu 220° erhält, geben beim Behandeln mit KHO ungefähr 2200 Grm. rohes Epichlorhydrin, woraus man beim Destilliren 1200—1300 Grm. reines Epichlorhydrin und 650 CC. unverändertes Dichlorhydrin erhält.

Man weiss, dass sich Epichlorhydrin mit HCl verbindet und ohne erheblichen Verlust reines Dichlorhydrin liefert; 92 Theile Epichlorhydrin entsprechen theoretisch 128 Theilen Dichlorhydrin; es folgt daraus, dass man mit 3600 CC. rohen Dichlorhydrins ungefähr 1700 Grm. reines Dichlorhydrin erhalten kann.

§. 4. Ueber die Glycerinsäureäther.

Glycerinsäureäther $(C_3H_5O)(HO)_2(C_2H_5O)$.

In seiner Arbeit über die Glycerinsäure bemerkt Debus,*) dass es ihm nicht gelungen sei, den Aether derselben auf den verschiedenen indirecten Wegen, welche er angiebt, zu erhalten. Da ich diesen Körper bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über die salpeter-

*) Ann. der Ch. u. Pharm., T. CVI., S. 92 u. ff.

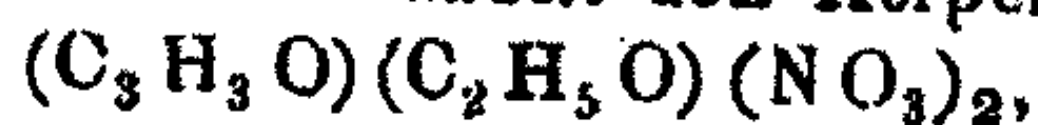
sauren Aether der alkoholischen Säuren nothwendig brauchte, habe ich versucht denselben darzustellen, und es ist mir gelungen, denselben auf dieselbe Weise zu erhalten, wie man die Aether der Glycolsäure und Milchsäure erhält.

Ich erhitze während einiger Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 170—190° ein Gemenge von 1 Volumen sehr syrupdicker Glycerinsäure und 3—4 Volumen absoluten Alkohols.

Das Gemenge wird hierauf destillirt; nachdem der Alkohol verdampft ist, steigt das Thermometer rasch auf 200°, der grösste Theil geht bei 220° über, bei 240° bläht sich der Rückstand auf und es destilliren saure Producte. Der von 200—250° destillirende Theil wird abermals destillirt und dabei das bei 220—250° übergehende besonders aufgefangen. Dieser Theil wird nochmals destillirt, was dabei bei 230—240° siedet, ist das Product.

Das glycerinsaure Aethyl ist eine dicke, zähe, farblose Flüssigkeit von bitterem Geschmack, welche neutral reagirt, jedoch in feuchter Luft oder in Berührung mit Wasser schnell sauer wird. Seine Dichte bei 6° beträgt 1,193. Es siedet bei ungefähr 230—240° bei gewöhnlichem Druck (uncorrigirt).

Salpeterschwefelsäure verwandelt den Körper in



welcher ein leichtverbrennliches, in Wasser unlösliches, schweres Oel bildet.

Phosphorpentachlorid wirkt heftig auf Glycerinsäureäther und giebt ein chlorhaltiges unlösliches Product, welches wahrscheinlich chlorpropionsaures Aethyl $CH_2Cl \dots CH_2 \dots CO(C_2H_5O)$ ist. Die Menge dieses Körpers war zu gering, um ihn zu analysiren. Die Analyse von $(C_3H_3O)(HO)_2(C_2H_5O)$ wurde von Hrn. D. Henninger ausgeführt (mit CuO im Sauerstoffstrom).

I. 0,5062 Grm. Subst. gaben $CO_2 = 0,8194$ und $H_2O = 0,3458$ Grm.
II. 0,4621 " " " $CO_2 = 0,7466$ " $H_2O = 0,3100$ "

$C_3H_3(C_2H_5)O_4$	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C ₅ = 60	44,77 %	44,11	44,23 %
H ₁₀ = 10	7,46	7,59	7,77
O ₄ = 64			

§. V. Ueber die glycolsauen Diäthyläther.



Hr. Heintz hat diesen Körper durch Erhitzen von Jodäthyl und äthylglycolsauem Natrium*) dargestellt. Diese Darstellungsweise er-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm., T. CXXX, S. 27.

fordert sehr lange Zeit, wie dies Hr. Heintz selbst bemerkt. Man erhält diesen Körper leicht und schnell bei der Einwirkung des Monochloressigsäureäthers auf Natriumalkoholat. Ein Atom Natrium für ein Molecül Aether.

Man fügt die Auflösung des Natriumalkoholats in absolutem Alkohol nach und nach zu dem Monochloressigsäureäther; die Reaction ist lebhaft und es fällt NaCl nieder. Man erhitzt während einiger Zeit am Rückflusskühler. Wenn man zu der filtrirten alkoholischen Lösung Wasser giesst, wird nichts ausgefällt. Man muss daher den Alkohol destilliren, das Thermometer steigt hierbei rasch auf 150°. Das alsdann übergehende Product wird mit Wasser gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und dann rectificirt.

Die Dichte dieses Körpers bei 150° is. = 6,9770.

Loewen, Juli 1871.

209. C. Engler: Ueber das Brombenzonitril.

(Eingegangen am 24. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Schon früher (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXIII., S. 144) habe ich Versuche ausgeführt, welche die Darstellung eines gebromten Benzonitrils zum Zweck hatten. Es gelang mir damals nicht, auch beim Erhitzen des Benzonitrils mit dem Brom bis auf 150°, einigermaassen beträchtliche Mengen der gesuchten Verbindung zu erhalten. Die Darstellung eines Monobrombenzonitrils gelingt jedoch leicht, wenn man von der Brombenzoësäure ausgeht, diese in den Aether, dann in das Amid und letzteres in das Nitril überführt. Bei den folgenden Versuchen ging ich von der nach der Methode von Reinecke dargestellten Brombenzoësäure aus.

Brombenzoësäure-Aether, C⁶H⁴Br.CO.OC²H⁵, wurde beim Hindurchleiten von salzsaurem Gas durch eine siedende, alkoholische Lösung der Brombenzoësäure erhalten. Die Operation muss ziemlich lange Zeit fortgesetzt werden, wenn sämtliche Brombenzoësäure in den Aether übergeführt werden soll. Aus der alkoholischen Lösung wurde der Aether mit Wasser gefällt, über Chlorcalcium getrocknet und abdestillirt. Er bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 259° siedet.

Da der von V. Meyer dargestellte Brombenzoësäure-Methyläther fest ist, vermuthete ich, dass vielleicht mein Brombenzoësäure-Aether nur durch irgend eine Beimengung flüssig sei. Ich erhielt jedoch auch nach oft wiederholtem Fractioniren immer nur denselben flüssigen Aether.

Brombenzamid, C⁶H⁴Br.CO.NH². Die Umsetzung des Brombenzoësäure-Aethers in das Amid geht nicht mit derselben Leich-

keit von Statten, wie die des Benzoësäure-Aethers in Benzamid. Man erhitzt in einem zugeschmolzenen Rohr circa 1 Vol. des Aethers mit 1 Vol. alkoholischer und 2 Vol. wässriger Ammoniaklösung 24 Stunden auf 130—140°, verdunstet hierauf den Alkohol bei möglichst niedriger Temperatur und erhält das Brombenzamid aus dem zurückbleibenden Wasser in Form einer Krystallmasse. Die Amidbildung kann auch mit wässrigem Ammoniak allein ausgeführt werden, doch ist die Temperatur schwer zu treffen, bei welcher neben vollständiger Umsetzung nicht ein beträchtlicher Theil des zuerst gebildeten Amids durch Aufnahme von Wasser wieder in die Säure übergeht. Nimmt man zur Umsetzung dagegen nur alkoholisches Ammoniak, so gelingt es meist auch nach mehrtägigem Erhitzen auf 150° nicht, den Aether vollständig in das Amid umzuwandeln.

Das Brombenzamid krystallisirt aus verdünntem Weingeist in farblosen, perlenmutterglänzenden Blättchen; es löst sich leicht in Alkohol, schwer in kaltem Wasser; schmilzt bei 150° und sublimirt beim weiteren Erhitzen unzersetzt über. Mit heissem Wasser zusammengebracht, bildet es leicht Brombenzoësäure.

Das Brombenzonnitril, $C^6H^4Br.CN$, habe ich durch trockne Destillation gleicher Gewichtstheile Brombenzamid und wasserfreier Phosphorsäure dargestellt. Um das unzersetzt mit übergegangene Amid vollständig in das Nitril zu verwandeln, wurde das erste Product noch zweimal mit wasserfreier Phosphorsäure vermischt und destillirt. Man erhält dann schliesslich das Brombenzonnitril als eine bei gewöhnlicher Temperatur feste, krystallinische Masse, die bei 38° schmilzt und, einmal geschmolzen, bis gegen 20° flüssig bleibt. Der Siedepunkt liegt bei circa 225°. Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether, und kann aus letzterer Lösung in Form von spiessigen Krystallen erhalten werden.

Ich habe diese Untersuchung seiner Zeit begonnen in der Hoffnung, von dem Brombenzonnitril ausgehend, die Stellung des Broms in der Brombenzoësäure ermitteln zu können. Es lag in meiner Absicht, das methyirte Nitril darzustellen, um von da aus zu einer Toluylsäure, wozüglich Phtalsäure zu gelangen; denn wenn es auch nicht gelingt, mittelst der Fittig'schen Reaction Methyl statt Brom in die Brombenzoësäure einzuführen, erschien es mir doch denkbar, dass die Einführung von CH^3 mittelst derselben Reaction in das Nitril der Säure gelingen könnte. Die Frage, ob die Ersetzung des Br durch CH^3 nicht leichter geht, wenn sich jenes in dem Benzoëkern gegenüber CN befindet, als gegenüber CO^2H , ist ja noch nicht entschieden.

Ich nahm die Einwirkung zuerst genau nach der von Fittig angegebenen Methode mit Brombenzonnitril, Jodmethyl und Natrium in vollkommen entwässertem Aether vor. Es war ausser der Zersetzung

des Jodmethyls nicht die geringste Umsetzung nachzuweisen. Auch bei dem in der verschiedensten Weise variirten Versuch zeigte sich keine Umsetzung.

Ich machte darauf in Gemeinschaft mit Hrn. Naumann eine Reihe von Versuchen, um Cyan an Stelle des Broms in das Brombenzonitril einzuführen, erhielt jedoch auch hierbei nur negative Resultate.

Von weiteren Versuchen stand ich ab, als die Arbeit von V. Meyer über die Umwandlung der Brombenzoësäure in Isophtalsäure erschien; denn ich nahm keinen Anstand, auf Grund dieser Reaction und der Umwandlung der Sulfobenzoësäure in Isophtalsäure, für die Stellung des Broms in der Brombenzoësäure die Stellung 1.3 anzunehmen. Wollte man die von v. Richter ausgesprochenen Bedenken (diese Ber. IV, S. 464) auf alle Speculationen über die Constitution der aromatischen Verbindungen übertragen, so käme man schliesslich dazu, von jeder Gesetzmässigkeit in dem Verlaufe der einfachsten Reaction a priori abzusehen, und es würden z. B. eine nicht geringe Zahl von Reactionen, mit welchen dieser Forscher die Constitution verschiedener Benzoëderivate begründet, denselben Bedenken unterliegen. Damit soll jedoch nicht gesagt sein, dass nicht eine sicherere Gewähr für die Constitution der secundären Benzoëderivate gegeben sei, wenn man nach der von v. Richter vorgeschlagenen Methode die drei analogen Derivate der Meta-, Ortho- und Para-Reihe mittelst analoger Prozesse in die Phtalsäuren überführt.

Im Uebrigen stimmen meine Resultate mit denen von V. Meyer erhaltenen vollkommen überein. Es ist danach namentlich auffallend, dass weder CH^3 noch CN sich statt Br oder Cl in den Benzoëkern einführen lassen, wenn diese in der Orthostellung gegenüber CH^3 , CO^2H und CN stehen.

Die Ursachen, welche dieses eigenthümliche Verhalten bedingen, sind bis jetzt noch vollkommen unbekannt; denn wollte man auch mit v. Richter annehmen, dass es nicht möglich sei, zwei ON in die Orthostellung zu bringen, indem sich die beiden CN abstossen, so erklärt dies noch nicht, wesshalb im Orthobrombenzonitril, im Orthobromtoluol und in der Orthobrombenzoësäure das Br nicht durch CH^3 , im Orthobromtoluol und in der Orthobrombenzoësäure das Br nicht durch CN umgetauscht werden können, besonders wenn man mit v. Richter annimmt, dass die beiden Br in dem bei 89° schmelzenden Dibrombenzol die Orthostellung haben und man bedenkt, wie leicht sich diese beiden Br durch CH^3 vertreten lassen. Die Gleichmässigkeit, mit der das Br in der Orthostellung der verschiedensten Benzolderivate der Ersetzung durch Kohlenstoff-Complexe widersteht, deutet vielmehr auf eine gemeinsame Ursache.

Was den von v. Richter aufgestellten Satz betrifft, wonach es

nicht möglich sei, an ein C-Atom mehr als ein CN zu binden, so scheint er mir noch sehr des Beweises zu bedürfen. Der einzige Fall, dass das Aethylidenchlorid in gewöhnliche Bernsteinsäure übergeht, ist nicht ausreichend, um jenen allgemeinen Satz zu begründen, besonders wenn man die so leichte Umwandlung von $\text{CH} \cdot \text{CH}^3$ in $\text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2$ bedenkt. Obigen Satz aber auch als richtig angenommen, so ist derselbe doch zum Mindesten zur Erklärung des Verhaltens des CN bei seiner Einführung statt Br in die Orthostellung gegenüber CN, CO^2H etc. nicht anwendbar, denn es handelt sich dabei nie um Bindung von zwei CN an ein C-Atom, sondern höchstens, falls man sogar die Orthostellung als 1.2 annähme, um Bindung an zwei benachbarte C-Atome. Da es nun aber ausserdem so viel wie sicher ist, dass den Orthoderivaten der Benzoësäure die Stellung 1.3 zukommt, so sind die beiden C-Atome, an welche CN gebunden werden soll, sogar noch durch ein C von einander getrennt.

210. Siegf. Friedlaender: Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf Oxaläther.

(Mitgetheilt von Hrn. Oppenheim.)

Hr. A. Eghis veröffentlicht (diese Berichte S. 580 ff.) seine Untersuchungen über die obenbezeichnete Reaction, nach welchen er nicht Glycolin- sondern Glycolsäure erhalten hat. Es würde dies an und für sich nicht auffallend sein und einer besonderen Erwiderung nicht bedürfen, denn auch ich hatte, als ich dieselbe Reaction studirte, schon gefunden, dass die Resultate derselben sehr verschiedener Natur sein konnten, je nach der Zeit, während welcher man den Aether der Einwirkung des Natriumamalgams aussetzt und wahrscheinlich auch je nach der Höhe der Temperatur, welche man das Gemisch annehmen lässt; aber da Hr. Eghis an der Existenz der Glycolinsäure zu zweifeln scheint, halte ich es für nöthig darauf hinzuweisen, dass die von mir gefundene Säure in keinem Falle Glycolsäure sein konnte und selbst die Möglichkeit eines Irrthums in dieser Beziehung ausgeschlossen ist.

Die Glycolinsäure krystallisirt mit $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und ist in wasserfreiem Zustande unkrystallinisch; das glycolsaure Calcium enthält $3\frac{3}{8}$ Calcium mehr als das glycolinsaure, dagegen nur $27,48\frac{3}{8}$ Wasser, während das glycolinsaure $53,16\frac{3}{8}$ enthält; das glycolsaure Kupfer krystallisirt ohne Wasser, das glycolinsaure mit $22,68\frac{3}{8}$; dagegen sind die Krystalle des glycolinsauren Silbers wasserfrei, während das glycolsaure mit $4,3\frac{3}{8}$ Wasser krystallisirt. Beachtet man ausserdem die Uebereinstimmung der Formeln mit den Analysen, so ist die Verschie-

denheit der beiden Säuren nicht zu bezweifeln und man wird die Existenz der „sogenannten“ Glycolinsäure nicht bestreiten können. Ob die Darstellung derselben aus dem Calciumsalz vortheilhafter ist als aus dem Natriumsalz, wird sich erst durch erneute Versuche entscheiden lassen, da das glycolinsäure Calcium viel leichter löslich zu sein scheint als das glycolsaure.

Leider war ich ausser Stande die Producte der zweiten Operation, wie ich es in meiner Abhandlung versprach, zu untersuchen, weil das dargestellte Material sämmtlich verunglückte und ich ausser Stande war, die Arbeit nochmals zu wiederholen. Die Präparate der ersten Arbeit hatte ich fast sämmtlich zu den Analysen verbraucht und die sehr geringen Ueberreste später an Debus übersendet, welcher mich um dieselben behufs einer Vergleichung derselben mit den glyoxylsauren Salzen gebeten hatte; er fand die vollständige Verschiedenheit beider Salze; eine etwaige Aehnlichkeit mit glycolsauren Salzen scheint ihm nicht aufgefallen zu sein.

Proskau, Schlesien, im Juli 1871.

211. C. W. Blomstrand: Untersuchungen aus dem Laboratorium in Lund.

1. *Derivate von Luteo- und Roseokobaltjodid-sulfat von J. M. Krok.*

Schon vor geraumer Zeit habe ich einige angestellte Versuche erwähnt (diese Berichte IV. S. 52), um mittelst directer Einwirkung von Salzbildern auf die Kobaltosumbase gemischte Salze der bekannten Basen des Kobaltiums darzustellen. Die oben genannten Jodid-sulfate, deren unmittelbare Darstellung am besten gelingt, hat nun Krok genauer untersucht und die Ergebnisse seiner Untersuchung in einer Abhandlung in Lunds Univ. Arsskrift mitgetheilt.

Von Luteosalzen sind untersucht worden:

Das Jodidsulfat: $\text{CoAk}^{12}\text{O}_4 \cdot 2\text{SO}_2$, gelb, schwerlöslich in warmem Wasser, in kaltem fast unlöslich. Ausgangspunkt für die übrigen.

Chlorid: $\text{CoAk}^{12} \cdot \text{Cl}^6$, beim Eindampfen mit Salzsäure.

Nitrat: $\text{CoAk}^{12} \cdot \text{O}^6 \cdot 6\text{NO}_2$, ebenso mit Salpetersäure.

Chloridsulfat: $\text{CoAk}^{12} \cdot \text{O}_4 \cdot 2\text{SO}_2 + 6\text{aq.}$, bei schwächerer Einwirkung von Chlor, gelbroth, gewöhnlich bis zolllange, schöne quadratische Prismen, selten Octaëder.

Das von Schiff (Ann. 123, S. 31) beschriebene Doppelsalz stimmt hiermit nicht überein. Es war wahrscheinlich ein Gemenge.

Sulfatchlorohydrargyrat: $\text{CoAk}^{12} \cdot \text{Cl}^2 \cdot 2 \text{HgCl}^2 \cdot \text{O}^4 \cdot 2 \text{SO}^2$

Chlorürchlorohydrargyrat: $\text{CoAk}^{12} \cdot \text{Cl}^2 \cdot 2 \text{HgCl}^2 \cdot \text{Cl}^4 + 3 \text{aq.}$

Sulfatchloroplatinat: $\text{CoAk}^{12} \cdot \text{Cl}^2 \cdot \text{PtCl}^2 \cdot \text{O}^4 \cdot 2 \text{SO}^2$

Chlorürbijodat: $\text{CoAk}^{12} \cdot \text{O}^2 \cdot \text{J}^4 \text{O}^2 \cdot \text{Cl}^4 + 2 \text{aq.}$ ($\text{J}^4 \text{O}^2 = 2 \text{JO}^2 + \text{J}^2 \text{O}^2$). Entsteht bei längerer Einwirkung von Chlor auf das anfängliche Jodidsulfat. Lichtgelbe, ziemlich schwerlösliche, lange Nadeln.

Roseosalze:

Jodidsulfat: $\text{CoAk}^{10} \cdot \text{J}^2 \cdot \text{O}^4 \cdot 2 \text{SO}^2 + 2 \text{aq.}$, findet sich in der Mutterlauge nach dem entsprechenden Luteosalze. Bei Gegenwart von Ammoniak sehr leicht löslich, schön roth.

Bromürsulfat: $\text{CoAk}^{10} \cdot \text{Br}^2 \cdot \text{O}^4 \cdot 2 \text{SO}^2 + 2 \text{aq.}$, aus dem vorigen mit Brom.

Chlorid: $\text{CoAk}^{10} \cdot \text{Cl}^6 + 2 \text{aq.}$, aus dem Jodidsulfate mit Chlor und nachher Salzsäure. Bei kürzerer Einwirkung von Chlor schien das Salz $\text{CoAk}^{10} \cdot \text{Cl}^4 \cdot \text{O}^4 \cdot 2 \text{SO}^2$ zu entstehen.

Nitrat: $\text{CoAk}^{10} \cdot \text{O}^6 \cdot 6 \text{NO}^2 + 2 \text{aq.}$, aus dem Jodidsulfate mit Salpetersäure.

Chlorürsulfatammoniumsulfat: $\text{CoAk}^{10} \cdot \text{O}^2 \cdot \text{SO}^2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{O}^3 \cdot 3(\text{SO}^2 \cdot \text{O} \cdot \text{Am}) + 4 \text{aq.}$, aus dem Jodidsulfate mit Chlor bei Gegenwart von Ammoniumsulfat (wie in der urspr. Mutterlauge), dunkelweinrothe, grosse Quadratoctaëder.

Sulfatchlorohydrargyrat: $\text{CoAk}^{10} \cdot \text{Cl}^2 \cdot 2 \text{HgCl}^2 \cdot \text{O}^4 \cdot 2 \text{SO}^2 + 6 \text{aq.}$

Nitratchloroplatinat: $\text{CoAk}^{10} \cdot \text{Cl}^4 \cdot 2 \text{PtCl}^2 \cdot \text{O}^2 \cdot 2 \text{NO}^2$

Nitratchlorohydrargyrat: $\text{CoAk}^{10} \cdot \text{Cl}^3 \cdot 3 \text{HgCl}^2 \cdot \text{O}^3 \cdot 3 \text{NO}^2$

Chlorürnitrit: $\text{CoAk}^{10} \cdot \text{Cl} \cdot \text{O}^5 \cdot 5 \text{NO} + 3 \text{aq.}$, wurde erhalten beim Versuche des sog. Flavokobaltchlorür von Gibbs (d. Ber. III. S. 42).

Von sog. Purpureosalzen sind dargestellt worden:

Chlorid: $\text{Cl}^2 \text{CoAk}^{10} \cdot \text{Cl}^4$, aus dem Jodidsulfate mit kochender Salzsäure.

Chloroxalat: $\text{Cl}^2 \cdot \text{CoAk}^{10} \cdot \text{O}^4 \cdot 2 \text{C}^2 \text{O}^2$. Purpureochlorid giebt

nach Gibbs u. Genth (Ann. 104, S. 170) das Salz: $10 \text{NH}^3 \cdot \text{Co}^2 \text{O}^3$, $\text{C}^2 \text{O}^3 + \text{H}^2 \text{O}$, „das einzige neutrale Purpurosalz mit einer Sauerstoffsäure“. Weil sich das Purpurechlorid eben dadurch auszeichnet, dass 2 At. Cl fester gebunden zu sein scheinen, fand Verf. dies weniger wahrscheinlich, wiederholte den Versuch und erhielt ein Salz mit angegebenen Eigenschaften, aber nach obiger Formel zusammengesetzt. (Der Oxalsäuregehalt ist in beiden Fällen etwa derselbe.)

Die von mir vorgeschlagene Methode mit Jod eignet sich also sehr gut auch zur Darstellung der einfachen Luteo- und Roseosalze, z. B. nach dem Abfiltriren des Luteojodidsulfates braucht man nur die Mutterlauge mit Salpetersäure zu erwärmen, um Roseonitrat zu erhalten.

Auf die interessante Reaction des Luteojodidsulfates mit Chlor habe ich schon früher aufmerksam gemacht. Die Oxydation des Jodes deutet auf die stark positiven Eigenschaften der Luteobase hin. Bemerkenswerth ist auch die Zusammensetzung der Verbindungen mit Mittelchloriden, indem sich augenfällig die Menge von HgCl^2 und PtCl^4 nach der Zahl der am Radicale gebundenen Chloratome richtet und scheint mir dieses sehr kräftig für die Annahme zu sprechen, wonach die Haloiddoppelsalze als eine Art von Amphidsalzer zu betrachten sein, worin ein Doppelatom des Haloides (Cl oder $\overset{\text{III}}{\text{Cl}} = \overset{\text{III}}{\text{Cl}}$) die Function des Amphides übernimmt (vgl. Ch. d. Jetztzeit S. 335 ff.).

2. *Zur Kenntniss der Sulfito des Kupfers und Silbers von N. Svensson.*
(Lunds Univ. Arsskr.)

In Bezug auf die Kupfersulfito sind die älteren, öfters sich widersprechenden Angaben revidirt und verschiedene neue Verbindungen dargestellt worden.

Reine Kupfersalze:

Bezüglich der Zusammensetzung des gewöhnlichen rothen Salzes werden die Angaben Rammelsbergs durch Analysen bestätigt. Die Formel also: $\text{CuO}, \text{SO}^2 + \text{CuO}, \text{SO}^2 + 5 \text{aq}$. Die Darstellung des einfachen Oxydulsalzes nach der von Rogojski (Ann. 80, S. 256) angegebenen Methode wurde wiederholte Male vergeblich versucht. Es wurde immer das rothe Oxydoxydulsalz erhalten.

Kaliumdoppelsalze:

2) $\text{K}^2 \text{O}, \text{SO}^2 + \text{CuO}, \text{SO}^2 + 2(\text{K}^2 \text{O}, \text{H}^2 \text{O}, 2 \text{SO}^2) + 5 \text{aq}$.
Eine Lösung von saurem Kaliumsulfite wirkt auf Kupfercarbonat im Ueberschuss. Gelb.

3) $\text{K}^2 \text{O}, \text{SO}^2 + \text{CuO}, \text{SO}^2 + 3(\text{K}^2 \text{O}, \text{H}^2 \text{O}, 2 \text{SO}^2)$, wie das vorige bei geringerer Menge von Kupfercarbonat. Glänzende, farblose oder gelbliche Krystalle.

Das Salz von Rammelsberg (Pogg. Ann. 67, S. 245) war wahrscheinlich das entsprechende neutrale Salz mit 7 (K^2O , SO^2).

Natriumdoppelsalze:

4) a) Na^2O , $\text{SO}^2 + \text{CuO}$, $\text{SO}^2 + 2 \text{aq}$. Aus Kupfercarbonat mit Natriumhydrosulfit. Gelbe, mikroskopische Krystalle.

b) Na^2O , $\text{SO}^2 + \text{CuO}$, $\text{SO}^2 + 11 \text{aq}$., aus dem rothen Oxyoxydulsalze mit neutr. Natriumsulfit. Grosse, farblose Krystalle.

5) $3 (\text{Na}^2\text{O}, \text{SO}^2) + 2 (\text{CuO}, \text{SO}^2) + 2 \text{aq}$. In die Mutterlauge des vorigen Salzes wird SO^2 eingeleitet. Kleine weisse Krystalle.

6) $7 \text{Na}^2\text{O}$, $\text{SO}^2 + \text{CuO}$, $\text{SO}^2 + 19 \text{aq}$., aus der Mutterlauge des Salzes 4 b) mit Alkohol, farblos.

Ammoniumdoppelsalze:

8) Am^2O , $\text{SO}^2 + \text{CuO}$, SO^2 , in Uebereinstimmung mit Rogojskis Angaben. Die abweichenden Resultate Bötzingers (Ann. 51, S. 410) rührten wahrscheinlich davon her, dass er die Lösungen warm anwandte, wobei immer gleichzeitig das rothe Oxyoxydulsalz entstehen muss.

9) $7 (\text{Am}^2\text{O}, \text{SO}^2) + \text{CuO}$, $\text{SO}^2 + 14 \text{aq}$., bei Ueberschuss von neutralem Am-sulfit. Feine, weisse Nadeln, auch in Wasser löslich. Nur von Pean St. Giles früher erhalten (aus CuCl^2), bildet sich doch sehr leicht aus verschiedenen Kupferverbindungen.

10) $5 (\text{Am}^2\text{O}, \text{SO}^2) + \text{CuO}$, $\text{SO}^2 + 2 \text{aq}$. Die Lösung des rothen Oxyoxydulsalzes in Am-sulfit, die zu einem Brei von voriger Verbindung geseht, wird mit einer gewissen Menge Ammoniak versetzt. Die neu entstandene Lösung setzt gelbliche Nadeln des Salzes ab. Bei mehr Ammoniak entstehen leicht blaue Nadeln von unterschwefelsaurem Cupridiammin.

11) $(\text{Am}^2\text{O}, \text{SO}^2 + \text{CuO}, \text{SO}^2) + (\text{CuO}, \text{SO}^2 + \text{CuO}, \text{SO}^2) + 5 \text{aq}$., das grüne Salz von Pean St. Giles. Es wurden einmal in geringer Menge grünliche Krystalle erhalten, die dieser Formel zu entsprechen schienen.

Von Silbersulfiten sind dargestellt worden:

Natriumdoppelsalze:

1) Na^2O , $\text{SO}^2 + \text{Ag}^2\text{O}$, $\text{SO}^2 + 4 \text{aq}$. Silbersulfit (aus Ag^2O , N^2O^5 mit SO^2) wird in Natriumsulfit gelöst. Perlenglänzende Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt.

Frisch gefälltes Chlorsilber wird leicht in Natriumsulfit gelöst. Das erhaltene Salz schien chlorhaltig zu sein; muss noch weiter untersucht werden.

Ammoniumdoppelsalze:

2) Am^2O , $\text{SO}^2 + \text{Ag}^2\text{O}$, SO^2 Durch Lösung von Silber — in

Natrium-sulfid. Ziemlich grosse, gelbbraune, schön glänzende, schiefe Prismen. In Wasser unlöslich.

3) $6(\text{Am}^2\text{O}, \text{SO}^2) + \text{Ag}^2\text{O}, \text{SO}^2 + 19 \text{ aq.}$ Chlorsilber wird zur Sättigung in einer Lösung von Am-sulfid aufgelöst. Feine, bis Zoll-lange, glänzende, weisse Prismen. Ohne Zersetzung in Wasser löslich.

4) $3(\text{Am}^2\text{O}, \text{SO}^2) + \text{Ag}^2\text{O}, \text{SO}^2 + 2(\text{Am}^2\text{O}, \text{H}^2\text{O}, 2\text{SO}^2) + 18 \text{ aq.}$ Setzt sich allmählig aus der Mutterlauge des vorigen Salzes in grossen, glänzenden, tafelförmigen Krystallen ab. Die letzte Mutterlauge enthält Ammoniumsulfid und Salmiak.

Man kann natürlich die Doppelsalze, gleichwie früher (wie nach oben angewandten Formeln) auch die einfachen Amphidsalze, überhaupt als moleculare Zusammenlagerungen hinnehmen. Ich bin meinerseits immer der Ansicht gewesen, man dürfe nur ganz nothgedrungen (wie z. B. in Bezug auf das Krystallwasser) bei der Annahme einer derartigen Verbindungsart stehen bleiben.

Es kann kein Zufall sein, dass eben die Säuren einer niederen Sättigungsstufe die Vorliebe zeigen, Doppelsalze eines besonders complicirten Baues und zwar öfters einer vorzüglich innigen Bindung zu geben. Ich bin so zu der schon früher in diesen Ber. (z. B. voriges Heft S. 673, Corresp.) besprochenen Ansicht geführt, es beruhe dies auf dem Vermögen in verschiedener Weise gepaart d. h. mit combinirten Atomen des Radicales, indem sich die Sättigungscapacität des Elements steigert, aufzutreten. Die Doppel- und Tripelsalze des Cyans und der salpetrigen Säure, wobei $\overset{\text{III}}{\text{N}}$ zu $\overset{\text{V}}{\text{N}}$ übergeht, und in ganz derselben Weise die schweflige Säure, indem $\overset{\text{IV}}{\text{S}}$ zu $\overset{\text{VI}}{\text{S}}$ wird, wären also in solcher Weise gepaarte Verbindungen. Die Erfahrung lehrt übrigens, dass dabei die Beschaffenheit des gleichwie als Grundlage dienen Metalles (Pt, Co u. s. w.) einen sehr wesentlichen Einfluss sowohl auf die Zahl der Atome als auf die Festigkeit der Bindung ausübt.

Es stellte sich auch der Verf. zur besonderen Aufgabe, diese Ansicht in Bezug auf das verwickelte Verhalten der schwefligen Säure zum Cuprosum zu prüfen, dessen sonst bekannte Verbindungen fraglicher Art sich einerseits durch geringe Festigkeit, andererseits durch complicirten Bau (z. B. das Kaliumcyansalz 6KCy , CuCy^2 nöthigt zur Annahme eines Tetracyans) auszeichnen. Er sucht auch, neben oben angeführten additiven Formeln, derselben gemäss wirklich atomistische zu geben.

Die Formeln $(\overset{\text{III}}{\text{NO}})^1$, $(\overset{\text{V}}{\text{NO}} = \overset{\text{V}}{\text{NO}})^{\text{II}}$, $(\overset{\text{V}}{\text{NO}} = \overset{\text{V}}{\text{NO}} - \overset{\text{V}}{\text{NO}})^{\text{III}}$, $(\overset{\text{V}}{\text{NO}} = \overset{\text{V}}{\text{NO}} - \overset{\text{V}}{\text{NO}} - \overset{\text{V}}{\text{NO}})^{\text{IV}}$ u. s. w. drücken die einfachste Weise aus, worin ich mir das Zusammentreten der Nitrosyl- (oder Cyan-) atome denken möchte. Nach ganz demselben Gesetze wären die Radicale der Dop-

pelsulfite: $(\text{SO})^{\text{IV}}$, $(\text{SO}::\text{SO} - \text{SO})^{\text{VI}}$, $(\text{SO}::\text{SO} - \text{SO})^{\text{VI}}$ u. s. w.
 $n\text{NO}$ wird n -atomig, $n\text{SO}$ wird $2n$ -atomig.

Die zahlreichen Cuprosulfite mit ihrer scheinbar ganz regellos wechselnden Zusammensetzung würden also zu der Annahme führen: neben dem einfachen Sulfite wären die Tri- und Tetra-sulfite beim Cuprosulfid und dem damit so nahe verwandten Silber die vorzüglich normalen Verbindungsformen. Es wären:

- 1) $\text{Cu} \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \\ \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \end{matrix} \text{Cu}$, 4) und 8) $\begin{matrix} \text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \\ \text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \end{matrix} \text{Cu}$.
- 2) $\begin{matrix} \text{K}^5 \cdot \text{O}^5 \cdot (\text{SO})^3 \cdot \text{O} \\ \text{KH}^4 \cdot \text{O}^5 \cdot (\text{SO})^3 \cdot \text{O} \end{matrix} \text{Cu} + 5 \text{ aq.}$ 6) $\begin{matrix} \text{Na}^5 \cdot \text{O}^5 \cdot (\text{SO})^3 \cdot \text{O} \\ \text{Na}^5 \cdot \text{O}^5 \cdot (\text{SO})^3 \cdot \text{O} \end{matrix} \text{Cu} + 38 \text{ aq.}$
- 3) $\begin{matrix} \text{K}^7 \cdot \text{O}^7 \cdot (\text{SO})^4 \cdot \text{O} \\ \text{KH}^6 \cdot \text{O}^7 \cdot (\text{SO})^4 \cdot \text{O} \end{matrix} \text{Cu}$ 7) $\begin{matrix} \text{Na}^7 \cdot \text{O}^7 \cdot (\text{SO})^4 \cdot \text{O} \\ \text{Na}^7 \cdot \text{O}^7 \cdot (\text{SO})^4 \cdot \text{O} \end{matrix} \text{Cu} + 19 \text{ aq.}$
- 9) $\begin{matrix} \text{Am}^5 \cdot \text{O}^5 \cdot (\text{SO})^3 \cdot \text{O} \\ \text{Am}^5 \cdot \text{O}^5 \cdot (\text{SO})^3 \cdot \text{O} \end{matrix} \text{Cu} + 2 \text{ aq.}$
- 10) $\begin{matrix} \text{Am}^7 \cdot \text{O}^7 \cdot (\text{SO})^4 \cdot \text{O} \\ \text{Am}^7 \cdot \text{O}^7 \cdot (\text{SO})^4 \cdot \text{O} \end{matrix} \text{Cu} + 14 \text{ aq.}$

Weniger einfach sind die Salze 5) und 11). Sie könnten sein:

- 5) $\text{Na}^6 \text{Cu} \cdot \begin{matrix} \text{O}^7 \cdot (\text{SO})^4 \cdot \text{O} \\ \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \end{matrix} \text{Cu}$ $\text{Na}^6 \text{Cu} \cdot \text{O}^8 \cdot (\text{SO})^5 \cdot \text{O}^2 \cdot \text{Cu}$.
- 11) $\text{Am}^2 \text{CuCu} \cdot \text{O}^6 \cdot (\text{SO})^4 \cdot \text{O}^2 \cdot \text{Cu}$ oder auf einmal $(\text{SO})^3$ und SO .

Endlich wären die Silbersalze:

- 1) und 2) $\begin{matrix} \text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \\ \text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \end{matrix} \text{Ag}$ oder $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \cdot \text{Ag}$.
- 3) $\begin{matrix} \text{Am}^7 \cdot \text{O}^7 \cdot (\text{SO})^4 \cdot \text{O} \\ \text{Am}^5 \cdot \text{O}^5 \cdot (\text{SO})^3 \cdot \text{O} \end{matrix} \text{Ag}$, wenn nicht, was allerdings möglich wäre:
 $\text{Am}^{12} \cdot \text{O}^{12} \cdot (\text{SO})^7 \cdot \text{O}^2 \cdot \text{Ag}$.
- 4) $\begin{matrix} \text{Am}^7 \cdot \text{O}^7 \cdot (\text{SO})^4 \cdot \text{O} \\ \text{Am}^3 \text{H}^4 \cdot \text{O}^7 \cdot (\text{SO})^4 \cdot \text{O} \end{matrix} \text{Ag}$ oder $\text{Am}^5 \text{H}^2 \cdot \text{O}^7 \cdot (\text{SO})^4 \cdot \text{O} \cdot \text{Ag}$.

Dass lösliche Silbersalze (3, 4) in Gegenwart von Salmiak unzersetzt bleiben, deutet jedenfalls auf eine in irgend einer Weise eigenthümliche Zusammensetzung. Dass übrigens das Silber, obgleich in der Regel 1-atomig, auch als Doppelatom 2-atomig wirken könne, finde ich meinestheils wenig auffallend. Es wird in manchen Fällen eine solche Annahme nöthig (Ch. d. Jetztz., oben cit. Stelle).

3. Ueber einige Schwefeläther des Aethylens von F. Ewerlöf.

Es wurden die folgenden ätherartigen Verbindungen, vorzüglich um ihr Verhalten zu Oxydationsmitteln zu studiren, und zwar aus Aethylenbromid und Natriummerkaptid dargestellt.

Aethylenschwefelmethyl $\text{C}^2\text{H}^4 \begin{matrix} \text{S} \cdot \text{CH}^3 \\ \text{S} \cdot \text{CH}^3 \end{matrix}$, bei 183° siedende Flüssigkeit. Rauchende Salpetersäure scheint ein Nitrat des Methyläthylensulfins zu geben.

Aethylenschwefeläthyl $C^2H^4 \begin{matrix} S \cdot C^2H^5 \\ S \cdot C^2H^5 \end{matrix}$. Siedep. 210—213°. Salpetersäure giebt die niedere Oxydationsstufe $C^2H^4 \begin{matrix} SO \cdot C^2H^5 \\ SO \cdot C^2H^5 \end{matrix}$, glänzende, bei etwa 170° schmelzende Krystalschuppen.

Das Aethylenschwefelamyl $C^2H^4 \begin{matrix} S \cdot C^5H^{11} \\ S \cdot C^5H^{11} \end{matrix}$. Siedep. 245—255°. Salpetersäure giebt ebenfalls die Sulfurverbindung $C^2H^4 \begin{matrix} SO \cdot C^5H^{11} \\ SO \cdot C^5H^{11} \end{matrix}$, dünne, in Wasser schwerlösliche Tafeln. Schmelzp. 145—150°.

Aethylenschwefelphenyl $C^2H^4 \begin{matrix} S \cdot C^6H^5 \\ S \cdot C^6H^5 \end{matrix}$, bei 65° schmelzende, in Wasser unlösliche, weisse Nadeln.

Bei Oxydation mit Chromsäure (um Substitution durch NO^2 zu vermeiden) wurde ein fester Körper erhalten, entsprechend der Formel des Phenyläthylensulfons $C^2H^4 \begin{matrix} SO^2 \cdot C^6H^5 \\ SO^2 \cdot C^6H^5 \end{matrix}$.

Brom gab eine in Nadeln krystallisirende Substanz, die nach einer Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nach der Formel $C^2H^4 \begin{matrix} SBr^2 \cdot C^6H^5 \\ SBr^2 \cdot C^6H^5 \end{matrix}$ zusammengesetzt zu sein scheint.

Es sind doch besonders die bei den letztgenannten Reactionen entstehenden Körper und ihre voraussichtlich zu erhaltenden Derivate noch weiter zu untersuchen.

Ueber die im Folgenden erwähnten Untersuchungen habe ich für jetzt nur ganz vorläufige Mittheilungen zu machen.

Disulfotoluolsäure $\begin{matrix} H \cdot O \cdot SO^2 \\ H \cdot O \cdot SO^2 \end{matrix} C^7H^6$. Barytsalz leicht löslich. Ammoniumsalz schöne, wasserklare Prismen. Beim Schmelzen mit Kali scheint die Bildung von Oxysäuren kaum vermieden zu sein. Schwefelätherderivate der Essigsäure, wie z. B. Methyl-, Aethyl-, Phenylschwefellessigsäure (oder Glycolsäure):



u. s. w. Gut charakterisirte Säuren, bei gew. Temp. flüssig oder, wie die Phenylverbindung, fest, krystallisirbar. Die Kupfersalze krystallisiren besonders gut. Ob die bei Oxydation zu erwartenden, den Acetonsäuren gewissermaassen entsprechenden Sulfonsäuren, wie $HO \cdot COCH^3 \cdot SO^2 \cdot CH^3$ wirklich erhalten werden können, ist noch nicht hinreichend festgestellt.

Land, Juli 1871.

212. Aug. Kekulé: Weitere Erfahrungen über den sogenannten „Vorlauf“ der Spiritusfabrikation.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut in Bonn; eingegangen am 27. Juli.)

Dass der bei der Bereitung von Alkohol aus Runkelrübenmelasse aufgesammelte Vorlauf Aldehyd enthält, ist schon seit längerer Zeit bekannt. Von wem diese Beobachtung zuerst gemacht worden ist, vermag ich nicht anzugeben; sie wird u. a. in Otto's Bierbrauerei und Brauntweinbrennerei, S. 566 (Bolley's Chemische Technologie, IV, 1.) angeführt. Eine eingehendere Untersuchung dieses Vorlaufs ist in den letzten zwei Jahren in dies. Ber. von den HH. Krämer und Pinner veröffentlicht worden. Sie fanden eine reichliche Menge von Aldehyd und geben weiter an, dass der Vorlauf viel Acetal enthalte.

Vor etwa einem Jahre erhielt ich nun ein Schreiben von Hr. Julius Weinzierl, Chemiker der Pommerschen Provinzial-Zuckersiederei, Stettin d. d. 5. Juli 1870. Hr. Weinzierl theilt darin mit, dass er schon im Jahre 1866 sich mit der Untersuchung des Vorlaufs einer Spiritus-Raffinerie beschäftigt und damals die Beobachtung gemacht habe, dass bei der Rektifikation des flüchtigeren, wesentlich aus Aldehyd bestehenden Antheils das bei 50° — 70° übergehende Produkt bei etwa -8° weisse Krystallnadeln absetzte, und dass bei einer zweiten Rektifikation dieselbe Erscheinung in der bei 40° — 50° übergehenden Fraktion eintrat. Die Untersuchung musste wegen Ortswechsel unterbrochen werden und wurde erst später, nachdem die erste Mittheilung von den HH. Krämer u. Pinner erschienen war, wieder aufgenommen, weil diese Chemiker der Bildung von Krystallen im Destillat nicht Erwähnung thun. Inzwischen waren auch die Untersuchungen bekannt geworden, die Dr. Zincke und ich über das sogenannte Chloraceten und über die polymeren Modifikationen des Aldehyds angestellt hatten. Bei diesen meinen Untersuchungen beobachtete Hr. Weinzierl zunächst wieder die Bildung weisser Krystallnadeln in den abgekühlten Destillaten, aber er fand weiter, dass manche Destillate sich in der Vorlage wieder erwärmten und sogar in Sieden geriethen, genau so wie Dr. Zincke und ich in unserer Mittheilung über das sogenannte Chloraceten angegeben haben. Hr. Weinzierl ist mit Recht der Ansicht gewesen, seine Beobachtungen seien nicht ohne Interesse und er hat die Freundlichkeit gehabt, mir mit seinem Schreiben auch einige Präparate einzusenden und zur weiteren Untersuchung zur Verfügung zu stellen.

Einige Versuche, die schon vor mehreren Monaten ausgeführt worden sind, ergaben, dass die weissen Krystallnadeln, wie Hr. Weinzierl schon vermuthet hatte, nichts anderes sind als Metaldehyd. Die flüssigen Produkte bestanden wesentlich aus Aldehyd. Bei neuen Rektifikationen wurde eine Erhitzung des Destillates nicht wieder be-

obachtet; dagegen konnte aus den Antheilen, die Hr. Weinzierl bei 40°—60° aufgesammelt hatte, eine beträchtliche Menge von Paraldehyd gewonnen werden.

Alle diese Beobachtungen führen mit ziemlicher Sicherheit zu dem Schluss, dass in dem frisch bereiteten Vorlauf, neben dem Aldehyd, eine flüchtige Substanz enthalten war, welche in ähnlicher Weise, wie dies für Salzsäure, Kohlenoxychlorid etc. nachgewiesen worden ist, auf den Aldehyd modificirend eingewirkt hatte. Das Vorhandensein eines flüchtigen, fermentartig wirkenden Körpers hatte bei den von Hrn. Weinzierl ausgeführten Destillationen bei starker Abkühlung des Destillats die Bildung des krystallisirten Metaldehyds veranlasst, es hatte bei schwächerer Kühlung des schon Uebergegangenen die spontane Erwärmung der Destillate hervorgebracht. Dass die Produkte nach längerer Aufbewahrung keine sich erhitzen den Destillate, sondern neben Aldehyd Paraldehyd lieferten, lässt vermuthen, dass die fermentartig wirkende Substanz durch Verflüchtigung oder vielleicht durch chemische Umwandlung verschwunden war.

Die Natur der im frischen Vorlauf vorhandenen fermentartig wirkenden Substanz konnte durch direkte Versuche nicht ermittelt werden. Die Vermuthung lag nahe, dass in diesem Falle irgend welche Oxyde des Stickstoffs eine Rolle gespielt haben möchten, und es konnte in der That durch besondere Versuche festgestellt werden, dass Salpetersäure, Untersalpetersäure und auch salpetrige Säure, selbst wenn sie nur in Spuren vorhanden sind, auf Aldehyd in ähnlicher Weise modificirend einwirken, wie dies früher für Salzsäure, für Kohlenoxychlorid etc. nachgewiesen worden ist.

Das Vorhandensein von Paraldehyd in den aufbewahrten Produkten lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass der Körper, den die HH. Krämer und Pinner für Acetal ansahen, ebenfalls nichts anderes war als Paraldehyd. Es könnte zwar immerhin durch direkte Einwirkung von Aldehyd auf Alkohol, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, Acetal gebildet werden; aber wenn man diese Annahme nicht machen will, so ist es schwer einzusehen, wie das erst über 100° siedende Acetal in den niedrig siedenden Vorlauf gelangen sollte, der bei der Rektifikation des Rohspiritus vor so beträchtlichen Mengen von Alkohol aufgesammelt wird.

Die mitgetheilten Beobachtungen scheinen weiter ein neues Licht auf die Bildung des im Rohspiritus enthaltenen Aldehyd zu werfen. Die HH. Krämer u. Pinner nehmen an, dass der Aldehyd auf den Kohlenfiltern durch Oxydation des Alkohols gebildet werde; man wird vielleicht mit grösserer Wahrscheinlichkeit annehmen dürfen, dass er schon bei der Gährung entstehe. Denn wenn auch die Fabrikanten von Melasse-Spiritus die sogenannte salpetrige Gährung jetzt möglichst zu vermeiden sich bemühen, so dass nur selten salpetrige Dämpfe be-

obachtet werden, so ist doch wahrscheinlich, dass die salpetrige Gährung, wenn nicht immer, so doch wenigstens häufig in geringem und deshalb wenig auffallendem Masse eintritt, wenn die der Alkoholgährung unterworfenen Flüssigkeiten reich an salpetersauren Salzen sind. Bei der salpetrigen Gährung aber rühren die braunen Dämpfe, wie dies Schloesing und Dubrunfaut, den Ansichten von Reiset u. A. gegenüber, schon angenommen haben, offenbar von der Reduktion der Salpetersäure her, und es ist einleuchtend, dass der so leicht oxydirbare Alkohol von der sich zersetzenden Salpetersäure zum Theil in Aldehyd umgewandelt werden muss.

213. A. Popoff: Zur Oxydation der Ketone.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 27. Juli.)

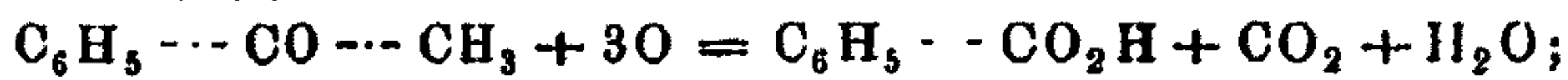
Vor einiger Zeit habe ich verschiedene Versuche über das Verhalten der Ketone aus der Fettsäurereihe beim Oxydiren mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure mitgeteilt und aus den erhaltenen Resultaten ein allgemeines Oxydationsgesetz für jene Körper abgeleitet. Ich habe jetzt diese Versuche auch auf die Ketone aromatischer Säuren — vorläufig auf Methyl- und Aethylphenylketon — ausgedehnt und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Methylphenylketon vom Siedepunkt 199—200°, dargestellt durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Chlorbenzoyl wurde in der Weise mit der Oxydationsmischung behandelt, dass 2 Th. desselben mit einem Gemisch von 4 Th. Kaliumbichromat, 5½ Th. Schwefelsäure und 20 Th. Wasser am umgekehrten Kühler erhitzt wurden. Die Einwirkung war energisch; es trat sofort Bildung von Kohlensäure ein und schon nach drei Stunden war die Chromsäure desoxydirt. Die Flüssigkeit wurde jetzt abdestillirt, wobei im Kühlrohr Krystalle auftraten, die sich als Benzoesäure zu erkennen gaben; das saure Destillat mit Calciumcarbonat gesättigt und eingedampft gab lange glänzende Nadeln eines Kalksalzes und dieses ein Silbersalz, welches aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen krystallisirte. Die Analyse dieses Silbersalzes ergab 47,18 % Ag., welches der Zusammensetzung des benzoesauren Silbers (47,16 %) genau entspricht. Andere Säuren liessen sich weder im Destillat noch im Rückstande auffinden.

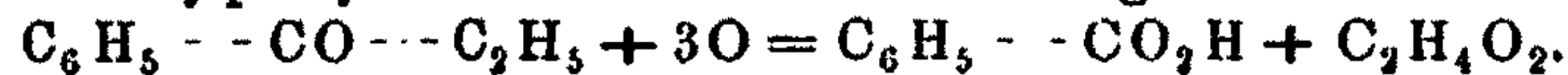
Das Aethylphenylketon, welches in ähnlicher Weise aus Chlorbenzoyl und Zinkaethyl dargestellt war, kochte bei 208—212°, es besass einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, war in Wasser löslich und leichter als dieses; mit saurem schwefligsaurem Natron gab es wie das Methylphenylketon keine krystallinische Verbindung. Die Oxydation wurde in der soeben besprochenen Weise vorgenommen

und dazu das bei 210° übergehende Product verwandt. Es trat auch hier Abspaltung von Kohlensäure ein, doch war dieselbe von ganz untergeordneter Bedeutung. Nach dreistündigem Erhitzen wurde abdestillirt, das Destillat mit kohlensaurem Baryt gesättigt, eingeeengt und in zwei Fractionen durch Silbernitrat gefällt. Die Niederschläge enthielten 51,93 % und 55,58 % Silber. Für benzoensaures Silber berechnet sich 47,16 %, für Gemisch von gleichviel Molecülen essigsaurem und benzoesaurem Silber 54,52 % und es erscheint daher als sicher, dass die Niederschläge aus den Silbersalzen dieser beiden Säuren bestanden. Uebrigens wurde die Gegenwart der beiden Säuren noch durch die folgenden Versuche constatirt. Nachdem durch die Einwirkung der Chromsäure ein Theil des Ketons oxydirt war, wurde abdestillirt, das zuerst Uebergehende mit kohlensaurem Kali gesättigt, zur Trockne verdampft und mit Arsensäure erhitzt; sofort trat der Geruch nach Kakodyl auf. Das später Uebergehende wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdampfen gelassen; es blieben nadelartige Krystalle vom Schmelzpunkt 121,5° zurück. Ausserdem wurde noch Benzoessäure mit allen ihr zukommenden Eigenschaften aus dem Destillationsrückstand durch Kochen mit kohlensaurem Natron und Fällen des Filtrats mit Salzsäure erhalten.

Demnach zerfällt das Methylphenylketon bei der Oxydation in Benzoessäure und Kohlensäure:



das Aethylphenylketon in Benzoessäure und Essigsäure:



In beiden Fällen bleibt also das Carbonyl: CO mit dem aromatischen Rest in Folge der grossen Beständigkeit desselben verbunden und die fette Gruppe wird selbständig oxydirt. Ohne alle Frage wird ein ähnliches Zerfallen stattfinden, wenn andere Alkoholradicale im Keton enthalten sind; bei primären Alkoholradicalen werden fette Säuren von gleichviel Kohlenstoffatomen, bei secundären oder tertiären Radicalen Ketone oder Gemische niederer Fettsäure erhalten werden.

Das Verhalten dieser Art aromatischer Ketone weicht daher von dem der Fettketone ab, die in der Weise zerfallen, dass die Gruppe CO stets mit dem einfachsten Radical verbunden bleibt und die complicirteren sich selbständig oxydiren.

Von einigem Interesse dürfte nun das Verhalten derjenigen aromatischen Ketone sein, bei denen der Benzolrest nicht direct mit dem CO in Bindung steht, sondern durch eine andere Gruppe damit zusammenhängt, wie es z. B. bei dem Benzyläthylketon = $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \text{--- CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ der Fall ist.

Werden diese Ketone dem Oxydationsgesetz der Fettketone, denen sie bis zu einem gewissen Grade gleichen, folgen oder nicht? Wird das citirte Keton also Benzoessäure und Propionsäure liefern oder

wird es Alphenolylsäure und Essigsäure, resp. Benzoesäure, Kohlensäure und Essigsäure geben? Mit der Entscheidung dieser Fragen bin ich im hiesigen Laboratorium augenblicklich beschäftigt und werde demnächst über die erhaltenen Resultate Mitteilung machen.

214. M. Nencki: Untersuchungen über die Harnsäuregruppe.
(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die Resultate der bisherigen Untersuchungen über die Harnsäure waren der Hauptsache nach analytisch. Synthesen sind bis jetzt nur wenige vorhanden. Während wir daher die Constitution der Harnsäurederivate mit 4 und 3 Atomen Kohlenstoff als festgestellt betrachten dürfen, ist die Constitution der Harnsäure selbst noch immer ein Gegenstand neuer Hypothesen.

In seiner bekannten Arbeit über die Harnsäure hatte A. Baeyer gerade diesen Punkt zum Gegenstande vieler Versuche gemacht und es gelang Baeyer und Schlieper durch directe Anlagerung der Cyansäure an die Amidogruppe des Uramils eine Harnstoffverbindung der Barbitursäure, die Pseudoharnsäure ($N_2C_4O_3H_3NH_2CNOH$) darzustellen. Alle Versuche, aus dieser Harnstoffverbindung die Cyanamidverbindung und dadurch einen mit der Harnsäure identischen oder isomeren Körper darzustellen, scheiterten indessen ebenso, wie es bis jetzt nicht möglich gewesen ist, den Harnstoff in Cyanamid überzuführen.

Die Ergebnisse der schönen Untersuchungen von A. W. Hofmann über die Senföle haben es nun wahrscheinlich gemacht, dass, falls es möglich wäre, Sulfoharnstoffe in die Harnsäurederivate mit 4 Atomen Kohlenstoff einzuführen, die Entschwefelung derselben und damit die Synthese der Harnsäure gelingen könnte.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend habe ich seit einiger Zeit die Harnsäuregruppe im Laboratorium des Hrn. Prof. A. Baeyer, dessen freundlicher Unterstützung ich sehr Vieles verdanke, zum Gegenstande meines Studiums gemacht und werde in Folgendem eine Reaction beschreiben, die zur Synthese einiger geschwefelter Harnsäuresubstanzen geführt hat, und deren weitere Verfolgung und Verallgemeinerung voraussichtlich Licht über dieses Capitel verbreiten wird.

Wird ein Gemisch von etwa 2—3 Grm. Schwefelharnstoff und der äquivalenten Menge Allozan mit concentrirter alkoholischer Lösung von schwefliger Säure in zugeschmolzenem Rohr auf $100^\circ C.$ im Wasserbade erhitzt, so vollzieht sich eine Reaction, deren Hauptprodukt die Sulfopseudoharnsäure ist. Nach Verlauf von etwa 5 Stunden ist die Umsetzung vollendet. Beim Aufschmelzen des Rohrs entweicht neben schwefliger auch Kohlensäure, während der feste-Inhalt haupt-

sächlich aus der neuen Verbindung, vermischt mit Krystallen vom Schwefel, besteht. Die Reinigung der so erhaltenen Sulfopseudoharnsäure ist eine umständliche. Durch wiederholte Behandlung mit concentrirtem Ammoniak wird sie vom Uramil befreit. Auflösen in Natronlauge (unter Vermeidung jeder Erwärmung), Filtration und Fällung mit Salmiaklösung entfernen den Schwefel. Rein wird der Körper erhalten durch Aufkochen mit höchst concentrirter Salzsäure oder besser Bromwasserstoffsäure, woraus er sich beim Erkalten in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln ausscheidet. — Die so gereinigte Substanz besitzt die Zusammensetzung $N_4C_5O_3SH_6$ und entsteht wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



Die Sulfopseudoharnsäure ist im Wasser und Ammoniak unlöslich; schwer löslich in Salzsäure, leichter in Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure und wird durch Wasser daraus gefällt. Sämmtliche Versuche, ihr Schwefel zu entziehen, haben nicht das erwünschte Resultat gegeben. Sie löst sich leicht in den fixen Alkalien, namentlich in Natronlauge schon in der Kälte. Beim Erwärmen nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Färbung an, und es bildet sich die Alkaliverbindung eines neuen Körpers, dessen Analysen Zahlen ergaben, die mit der Formel des wasserhaltigen Sulfoalloxantins oder auch der Sulfodialursäure übereinstimmen. (Als Mittel aus mehreren Analysen wurde gefunden: C 25,8, H 3,4, N 15,0, S 17,4%; die Formel $C_8N_4S_2O_7H_6 + 2OH_2$ verlangt: C 25,8, H 3,2, N 15,0, S 17,1%. Die Formel der Sulfodialursäure $C_4N_2SO_3H_4 + 1\frac{1}{2}OH_2$ verlangt: C 25,6, H 3,6, N 14,9, S 17,1%.) Die Zersetzbarkeit der Substanz beim Trocknen bietet Schwierigkeiten für die Krystallwasserbestimmung; jedoch hoffe ich bald darüber ins Klare zu kommen.

Die Bildung des neuen Körpers findet jedenfalls statt unter Abspaltung des Harnstoffs und Aufnahme von Wasser und entspricht dem Zerfallen der Harnsäure in Dialursäure und Harnstoff beim Behandeln derselben mit verdünnter Salpetersäure.

Zur Darstellung der Sulfodialursäure (die ich vorläufig so nennen will) ist es nicht nöthig die reine Sulfopseudoharnsäure in Arbeit zu nehmen. Der vom Schwefel befreite Röhreninhalt wird mit Natronlauge ausgekocht und durch Einleiten von Kohlensäure das Alkalisalz gefällt. Aus der stark verdünnten alkalischen Lösung fällt dann nach Zusatz von Salzsäure die neue Verbindung in seidglänzenden, mikroskopischen Tafeln, die Krystallwasser enthalten.

Salzsäure wirkt beim Erwärmen darauf ein und unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff entsteht ein neuer Körper, der bis jetzt nicht weiter untersucht wurde. Dampft man auf einer Porzellanschale die Sulfodialursäure mit wenig Salpetersäure ein, so färbt sich die

Flüssigkeit schön rosenroth, bei weiterem Eindampfen verschwindet die Färbung und es hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, der durch Ammoniak schön blau wird (violursaures Salz), durch Alkali aber violett.

Das Silbersalz der Sulfodialursäure ist ein dunkel violetter, amorpher Niederschlag. Wird dieser Niederschlag ausgewaschen und mit Wasser gekocht, so zersetzt sich das Salz und unter Ausscheidung von Schwefelsilber entsteht Hydurilsäure. Ich habe das Studium der oben angedeuteten Reactionen nicht weiter verfolgt, indem die künstliche Darstellung der Harnsäure durch Entziehung von SH_2 aus der Sulfopseudoharnsäure meine Aufmerksamkeit wesentlich fesselte. Es sei daher gestattet, die nach dieser Richtung hin angestellten, wenn auch nicht vollendeten Versuche, in aller Kürze zu erwähnen.

Wird die Sulfopseudoharnsäure mit dem doppelten Gewichte von concentrirter Schwefelsäure im Oelbade erhitzt, so findet schon bei 150°C . eine Entwicklung von schwefliger Säure statt. Man steigert allmählig die Temperatur auf 200°C ., bis die Gasentwicklung nachgelassen hat. Der bräunlich gefärbte Inhalt wird durch Zusatz von Wasser gefällt, ausgewaschen und mit Ammoniak behandelt, wobei sich nahezu Alles auflöst. Auf diese Weise wird das neue Product von der im Ammoniak unlöslichen Sulfopseudoharnsäure getrennt. Thierkohle entzieht der neuen Verbindung leicht den Farbstoff. Aus der ammoniakalischen Lösung wird sie dann durch Salzsäure in amorphen Flocken gefällt:

Die neue, noch schwefelhaltige Verbindung, ist leicht löslich in Alkalien und Ammoniak, schwieriger in heisser Salzsäure. Sie scheidet sich aus dem letzten Lösungsmittel beim raschen Erkalten in Kugeln ab, bei langsamer Verdunstung bilden sich schöne mikroskopische Krystalle, die dem salzsauren Xanthin sehr ähnlich sind. Ueberhaupt besitzt dieser Körper grosse Aehnlichkeit mit dem Xanthin. So giebt er mit Ammoniak eine in Nadeln krystallisirende Verbindung, die jedoch schon durch Kohlensäure zersetzt wird. Beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat entsteht ein gelatinöser Niederschlag und beim Eindampfen mit Salpetersäure erhält man nicht mehr die Murexid-, sondern genau die Xanthinreaction. Ein Unterschied aber besteht darin, dass er von Salpetersäure unter lebhafter Gasentwicklung angegriffen wird, was bekanntlich beim Xanthin nicht der Fall ist. — Die Analyse der bei 100°C . getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen: C 32,3, H 3,2, N 29,6 und 17,5% S. Die Formel $\text{N}_4 \text{C}_5 \text{SO}_3 \text{H}_6$ verlangt C 32,2, H 3,2, N 30,0 und 17,2% S. Bei 180°C . getrocknet verliert die Substanz noch Wasser und es ist danach sehr wahrscheinlich, dass der Körper die dem Xanthin entsprechende Sulfoverbindung ist. Ich bin mit der Untersuchung desselben beschäftigt.

— Andererseits hoffe ich durch die Einführung von substituirten Sulfoharnstoffen in das Molecül des Alloxans und nachherige Entschweflung zu Verbindungen zu gelangen, die nicht allein in chemischer, sondern auch in physiologischer Hinsicht interessant sein dürften.

215. Julian Grabowski: Ueber Naphtolverbindungen.

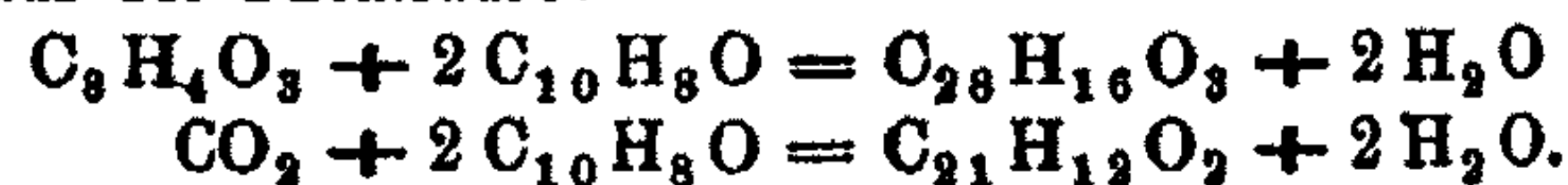
(Vorgetr. von Hrn. A. Baeyer.)

Bei dem weiteren Studium der Verbindungen, welche beim Erhitzen mehrbasischer Säuren mit α -Naphtol entstehen, hat sich die S. 661 dieser Ber. ausgesprochene Vermuthung bestätigt, dass bei dieser Reaction zwei Reihen von Substanzen entstehen, von denen die einen in Kali unlöslich, die anderen darin löslich und dem Phtalein des Phenols entsprechend zusammengesetzt sind.

Oxalsäure und Naphtol.

Erhitzt man ein Gemisch von Naphtol, Oxalsäure und Schwefelsäure zwei Stunden lang auf $110-115^{\circ}$, so erhält man eine dunkle Masse, die nur zum Theil in Alkohol löslich ist. Mit heissem Benzol digerirt, löst sich die in Alkohol unlösliche Substanz auf und krystallisirt beim Erkalten in farblosen Warzen heraus, die der Analyse nach ein Gemenge verschiedener Substanzen sind.

Nach 15maligem Umkrystallisiren aus Benzol verwandelten sich die Warzen in schöne, farblose und glänzende Krystalle, deren Zusammensetzung mit der Formel $C_{21}H_{12}O_2$ übereinstimmt (ber. C 85,1, H 3,7; gef. C 84,9, H 4,1%). Diese Substanz entsteht also aus der Kohlensäure gerade ebenso wie die l. c. beschriebene Phtalsäureverbindung aus der Phtalsäure:



Das Verhalten beider Körper ist auch dasselbe. Das Anhydrid des Carboneins des Naphtols löst sich in concentrirter Kalilauge in der Kälte gar nicht, in der Wärme aber ein wenig, indem die Flüssigkeit sich schwach grün färbt. Die neben diesem farblosen Körper entstehenden gefärbten Substanzen wurden noch nicht weiter untersucht.

Phtalsäurechlorid und Naphtol.

Beim Erhitzen von Phtalsäurechlorid mit Naphtol auf dem Wasserbade entsteht unter reichlicher Salzsäureentwicklung eine grüne Masse, die sich zum Theil in verdünnter, kalter Kalilauge löst. Die gelöste Substanz kann durch wiederholte fractionirte Fällung mit Salzsäure

gereinigt und aus Benzol umkrystallisirt werden. Die so erhaltenen kleinen, braunen Krystalle lösen sich mit schön blauer Farbe in Kali, besitzen bei 100—110° getrocknet die Zusammensetzung $C_{28}H_{18}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (ber. C 78,7, H 4,7; gef. C 78,7, H 4,6) und sind daher, wenn man von dem halben Molecül Wasser absieht, nach folgender, der Bildung des Phtaleins des Phenols entsprechenden Gleichung, gebildet:



Hiernach wirkt also das Phtalsäurechlorid ebenso auf Naphtol, wie das Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure auf Phenol.

Pyromellithsäure und Naphtol.

Das Anhydrid der Pyromellithsäure und Naphtol geben beim Schmelzen eine schwarze, harzartige Masse, die sich leicht in Alkohol löst. Beim Abdampfen des Alkohols bleibt die Substanz als Firniss zurück, sie kann aber durch Auflösen in Kali und fractionirtes Fällen mit Salzsäure gereinigt werden und stellt dann ein braunes Pulver dar, das sich sehr leicht mit grüner Farbe in Kali löst.

Bei 110—120° getrocknet besitzt die Zusammensetzung $C_{30}H_{18}O_8$ (ber. C 71,1, H 3,6; gef. C 71,2, H 3,7%) und ist also ein saures Pyromellitheim des Naphtols, in welchem zwei Carboxyle der Pyromellithsäure unverbunden sind:



Die Reaction findet gerade wie die Bildung des Phtaleins unter Austritt von einem Mol. Wasser statt; dieses Wasser wird aber von der zweiten, in der Pyromellithsäure enthaltenen Anhydridgruppe unter Bildung von zwei Carboxylen wieder gebunden.

Die Richtigkeit dieser Anschauung ergibt sich aus dem Verhalten dieser Substanz gegen Resorcin. Erhitzt man nämlich diese beiden Körper mit etwas Schwefelsäure, so bildet sich ein neuer, ähnlich wie Gallein färbender Farbstoff, der jedenfalls ausser Pyromellithsäure und Naphtol, auch Resorcin enthält, und deshalb einer complicirteren Gruppe angehört, die man mit dem Namen „secundäre Phenolfarbstoffe“ bezeichnen kann.

216. A. Ladenburg: Ueber die Reductionsproducte des Kieselsäureäthers und einige ihrer Derivate.

In einer Arbeit, welche ich vor einigen Jahren gemeinschaftlich mit Hrn. Friedel ausgeführt habe, stellten wir durch Behandlung von Chlorkieselsäureäther $SiCl(O C_2 H_5)_3$ (Monochlorhydrin) mit Zink-

äthyl und Natrium den Silicopropionsäureäther dar, über dessen Zersetzungsproducte wir der Chemischen Gesellschaft Mittheilung gemacht haben.¹⁾ Damals fanden wir übrigens²⁾, dass neben dem erwähnten Aether eine an Kohlenstoff und Wasserstoff reichere Substanz gebildet werde, welche wir nicht in reinem Zustande isoliren konnten, für welche wir aber die Formel $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ wahrscheinlich machten. Dieselbe konnte durch Reduction des Silicopropionsäureäthers $\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ entsanden sein. Zu einer analogen Annahme musste die Bildung von Siliciumäthyl aus Trichlorkieselsäureäther (Trichlorhydrin) $\text{SiCl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$ und Zinkäthyl führen, welche wir auch damals beschrieben haben.¹⁾

Um die Richtigkeit dieser Erklärungsweise zu controlliren, um die noch unbekanntenen Reductionsproducte des Silicopropionsäureäthers $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ kennen zu lernen, habe ich die Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Kieselsäureäther studirt.

Beim Erwärmen findet sehr bald Reaction statt, die von schwacher Gasentwicklung begleitet ist. Das Natrium bedeckt sich mit einer Kruste von Zink und auch am Boden des Gefässes setzen sich schwarze Massen an, die theilweise aus Zink bestehen. Es gelingt übrigens nicht, alles vorhandene Zinkäthyl in Reaction zu bringen. Die Einwirkung wird zunehmend langsamer und schliesslich geht selbst beim Siedepunkt der Flüssigkeit keine bemerkenswerthe Aenderung mehr vor sich. Nach mehreren Stunden ward das Product destillirt. Es enthält stets gewisse Mengen von Zinkäthyl, von denen der siliciumhaltige Körper durch fractionirte Destillation getrennt werden kann. Seine Zusammensetzung und seine Eigenschaften sind je nach den verbrauchten Mengen von Zinkäthyl verschieden. Man verfährt zweckmässig in der Weise, dass man zunächst gleiche Molecüle von Zinkäthyl und Kieselsäureäther in Reaction treten lässt und das erhaltene Product von Neuem der Einwirkung des Zinkäthyls und des Natriums aussetzt.

Das erste Reductionsproduct des Kieselsäureäthers ist der Silicopropionsäureäther. Ich habe denselben mit den früher von Friedel und mir beschriebenen Eigenschaften²⁾ isoliren können, habe seine Zusammensetzung festgestellt und bei der Einwirkung concentrirter Kalilösung dieselben Erscheinungen beobachtet, wie wir sie damals beschrieben haben. Aus der alkalischen Lösung konnte ich eine feste Säure, der Silicopropionsäure vollkommen ähnlich, isoliren.

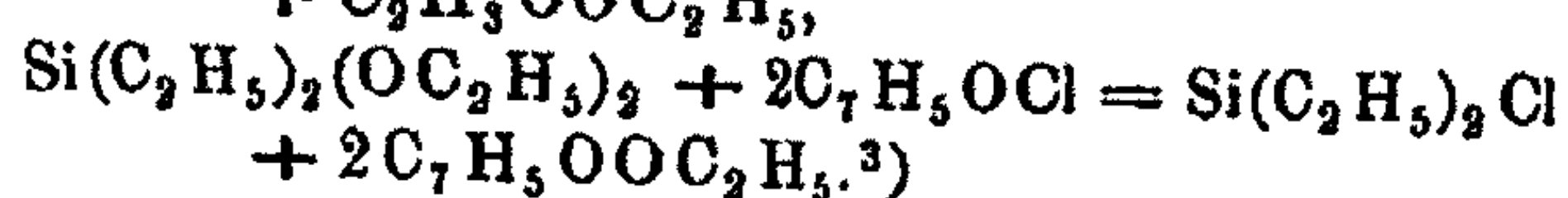
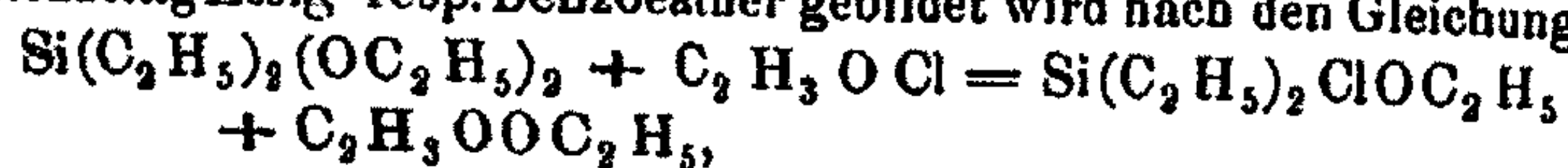
Dem Silicopropionsäureäther ward nun in ähnlicher Weise wie oben für Kieselsäureäther beschrieben, Sauerstoff entzogen, doch geht

¹⁾ Diese Berichte III, S. 15.

²⁾ Compt. rend. LXVI, 816; vergl. auch die nächstens in Ann. Chem. Pharm. erscheinende ausführliche Abhandlung.

jetzt die Reaction schwieriger vor sich als vorher, so dass mehrfache Behandlung mit Zinkäthyl und Natrium nöthig wird, ehe man ein zweites Reductionsproduct isoliren kann. Der Siedepunkt desselben liegt bei $155^{\circ},5$, seine Formel ist $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Die Dampfdichte nach Hofmann's Methode im Paratoluidindampf gab das Molekulargewicht zu 179,0, nach der Formel berechnet sich 176,0. Das spec. Gewicht der Flüssigkeit zu 0,8752 bei 0° gefunden. Ich gebe der Verbindung den Namen Siliciumdiäthylketonäther. Im Geruch und Aussehen glich sie dem Kieselsäure- und Silicopropionsäureäther. Sie ist wie letztere an der Luft beständig, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, doch unterscheidet sie sich von dem Silicopropionsäureäther dadurch, dass sie durch alkoholisches Ammoniak nicht angegriffen und dass durch concentrirte Schwefelsäure keine Silicopropionsäure abgeschieden wird. Auch durch sehr concentrirte Kalilösung wird sie viel schwieriger zerlegt als der Silicopropionsäureäther. Während dort nach wenigen Augenblicken heftige Reaction und in Folge davon vollständige Zersetzung in silicopropionsaures Kali eintritt, widersteht der Siliciumdiäthylketonäther Anfangs der Einwirkung und erst nach längerem Kochen erfährt das Oel eine Verminderung. Nach einigen Stunden ist der grössere Theil desselben verschwunden und aus der alkalischen Lösung kann man nach früher angegebenen Methoden Silicopropionsäure gewinnen.

Interessant ist das Verhalten des neuen Aethers gegen die Chloride organischer Säuren. Beim Erhitzen mit Chloracetyl oder Chlorbenzoyl tauscht er die Aethoxylgruppen gegen Chloratome aus, indem gleichzeitig Essig- resp. Benzoäther gebildet wird nach den Gleichungen:



Die Umwandlung muss in zugeschmolzenen Gefässen bei ungefähr 200° ausgeführt werden. Je nach den zugesetzten Chloridmengen gelingt es, entweder $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ oder $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ darzustellen. Die zuerst erwähnte Verbindung, das Siliciumdiäthylchloräthin siedet bei 148° , die letztere, das Siliciumdiäthylchlorid bei 129° . Beide sind an der Luft rauchende Flüssigkeiten, deren Geruch an den des Chlorsiliciums erinnert. Sie verbrennen mit

³⁾ Es lag nahe die Einwirkung des Chloracetyls, welches schon in mehreren Fällen mit Glück zur Zersetzung siliciumhaltiger Aether benutzt wurde, auch auf andere Aether zu studiren. Doch habe ich vergeblich versucht Oxaläther durch Chloracetyl zu zerlegen, während Hr. Dr. Rosenthal in meinem Laboratorium durch Erhitzen von Chloracetyl mit Orthoameisenäther auf 180° , neben Essigäther, Ameisenäther und Chloräthyl erhielt, so dass Umsetzung nach folgender Gleichung vor sich gegangen war:

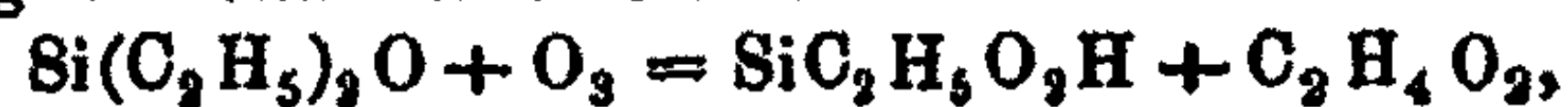
$$\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_3\text{OCl} = \text{CHOOC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}_2\text{H}_5.$$

grünesäumter Flamme unter Hinterlassung von Kieselsäure, ihr Dampf verpufft schwach, wenn er mit Luft gemengt erhitzt wird. Beide werden durch Wasser und Alkohol zersetzt, doch findet dabei keine bedeutende Wärmeentwicklung statt und es entstehen ölige Flüssigkeiten. Das Chlor in diesen Verbindungen lässt sich durch Oxacetyl vertreten, wenn man dieselben mit Essigsäure, die in ihrem Anhydrid gelöst ist, erwärmt. Doch habe ich bisher keine der entstehenden Verbindungen näher untersucht.

In grösserer Menge habe ich das Zersetzungsproduct des Siliciumdiäthylchlorids durch Wasser dargestellt. Dasselbe ist ein zäher, fast geruchloser Syrup, der unter Hinterlassung von Kieselsäure mit glänzender Flamme verbrennt, dessen Siedepunkt weit über dem des Quecksilbers zu liegen scheint und der selbst bei -15° noch nicht erstarrt. Die Analysen der in der Luft verdünnten Substanz stimmen nur ungefähr mit der Formel $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ überein. Denselben Körper erhielt ich auch neben Jodäthyl beim Erwärmen des Siliciumdiäthylketonäthers mit wässriger, bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure, doch auch hier habe ich keine der Formel $\text{SiC}_4\text{H}_{10}\text{O}$ genau entsprechenden Zahlen bei der Analyse erhalten. An eine Reinigung konnte bei den erwähnten Eigenschaften der Substanz bisher nicht gedacht werden.

Nichtsdestoweniger halte ich dieselbe für identisch mit der von Friedel und Crafts⁴⁾ bei der Oxydation des Siliciumäthyls durch rauchende Salpetersäure beobachteten Verbindung, für welche diese Chemiker dieselbe Formel und ähnliche Eigenschaften angeben und welche auch damals nicht im Zustand absoluter Reinheit erhalten werden konnte.

Indem ich für diese Verbindung den Namen Siliciumdiäthylketon oder Siliciumdiäthylloxid vorschlage, bemerke ich, dass ich bisher an ihr nur eine die Ketone charakterisirende Eigenschaft wiederfinden konnte. Ich meine das Verhalten bei der Oxydation. Durch Erhitzen mit concentrirter Kalilösung wird sie erst nach langer Zeit angegriffen und aus der Alkalilösung lässt sich Silicopropionsäure gewinnen. Gleichzeitig entstehen Spuren einer flüchtigen Säure, so dass ich glaube schreiben zu dürfen:



ganz entsprechend der Oxydation des Diäthylketons⁵⁾, wonach



Durch diese Reaction erklärt sich auch die oben angegebene Bildung der Silicopropionsäure bei der Behandlung von $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ mit Kali.

⁴⁾ Ann. chim. phys. (4) XIX, 384.

⁵⁾ Vergl. Ann. Chem. Pharm. CXL; 211 und Chem. Soc. J. (2) V, 173.

Der Siliciumdiäthylketonäther ist übrigens nicht das Endproduct der Reduction des Kieselsäureäthers. Durch weitere Behandlung mit Zinkäthyl und Natrium gelingt es, freilich nicht ohne Schwierigkeit, den Aether $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ zu isoliren. Der Siedepunkt desselben liegt bei 153° , die Dampfdichte nach Hofmann im Paratoluidindampf ergab als Molekulargewicht 161,1, während die Formel 160,0 verlangt. Das spec. Gewicht wurde zu 0,8414 bei 0° gefunden. Diese Flüssigkeit, welche ich Silicoheptyläther nenne, unterscheidet sich von dem Siliciumäthyl, mit dem sie einen nahezu gleichen Siedepunkt besitzt, durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen verdünnte Jodwasserstoffsäure. Durch beide Reagentien wird das Siliciumäthyl nicht angegriffen und nicht gelöst, während der Silicoheptyläther von Schwefelsäure unter geringer Erwärmung gelöst wird, aus welcher Lösung Wasser ein Oel ausscheidet. Bei Zusatz von, bei 127° siedender, Jodwasserstoffsäure zu Silicoheptyläther tritt schwache Erwärmung und bei einer etwas höheren Temperatur ziemlich lebhaft Reaction ein. Es bildet sich Jodäthyl und Siliciumtriäthyl-oxyd nach der Gleichung:

$$2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OC}_2\text{H}_5 + 2\text{HJ} = (\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{O} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{H}_2\text{O}.$$

Das Siliciumtriäthyl-oxyd ist zuerst von Friedel und Crafts als Nebenproduct bei der Darstellung des Siliciumäthyls⁴⁾, später von Friedel und mir aus Siliciumoxychlorid und Zinkäthyl⁶⁾, aber stets nur in sehr kleinen Mengen erhalten worden. Die jetzt aufgefundenene Reaction liefert ein Mittel zur Darstellung dieser noch wenig studirten Verbindung. Ich habe ihren Siedepunkt etwas niedriger (224° — 229°) gefunden, als wir früher angegeben hatten (230° — 235°). Das spec. Gewicht, das bisher noch nicht bestimmt werden konnte, ist 0,8831 bei 0° .

Ich hatte gehofft bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure den Silicoheptylalkohol, also ein Oxydhydrat und nicht das Anhydrid desselben, zu finden. Kleine Mengen einer solchen Verbindung scheinen auch wirklich zu entstehen, wenigstens habe ich neben Siliciumtriäthyl-oxyd eine niedrigere, gegen 180° siedende, Flüssigkeit erhalten, die mit Natrium Wasserstoff entwickelte.

Durch die vorliegende Untersuchung glaube ich die Kenntniss der Siliciumverbindungen wesentlich erweitert zu haben. Die Siliciumdiäthyl- und Triäthylreihe, die uns bisher so gut wie unbekannt waren, sind uns jetzt zugänglich und ich denke sie einem eingehenden Studium zu unterwerfen. Zunächst werde ich aus den Chlorüren dieser Reihe die Oxydhydrate und die Hydrüre darzustellen versuchen.

Hier möchte ich noch schliesslich auf eine gewisse Regelmässig-

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 355.

keit der physikalischen Eigenschaften der bestbekannten Glieder der Siliciumäthylreihen aufmerksam machen. Man hat:

		Siedepunkt:	Spec. Gew. bei 0°:
Kieselsäureäther	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_4$	166,5 ⁰	0,9676, ⁷⁾
Silicopropionsäureäther	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_3$	158,5	0,9207, ²⁾
Siliciumdiäthylketonäther	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_2$	155,5	0,8752, ⁸⁾
Silicoheptyläther	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}$	153	0,8414, ⁸⁾
Siliciumäthyl	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	152,5	0,7657. ⁴⁾

217. C. Sarnow: Zur Kenntniss der Monochlorcrotonsäure.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium, LXXXV.; vorgestr. vom Verf.)

In einer Abhandlung über die Producte der Einwirkung des Chlors auf Aldehyd *) bemerkt Hr. Krämer bereits, dass ich beschäftigt sei, die Monochlorcrotonsäure, welche er durch Behandlung der Trichlorcrotonsäure mit Zink und Salzsäure erhalten hatte, einer eingehenderen Untersuchung zu unterziehen. Ich hatte aber kaum diese Arbeit begonnen, als der Krieg ausbrach, welcher mich zwang, meine Thätigkeit im Laboratorium auf zehn Monate zu unterbrechen. Erst seit einigen Wochen bin ich im Stande gewesen, meine Versuche wieder aufzunehmen und lege, zur Vermeidung von Collisionen, da die Ferien bereits beginnen, der chemischen Gesellschaft meine bis jetzt gewonnenen Resultate vor, indem ich mir vorbehalte, auf den Gegenstand, den ich in weiterem Umfange zu studiren beabsichtige, in einer späteren Mittheilung zurückzukommen.

Die Monochlorcrotonsäure habe ich aus der Trichlorcrotonsäure dargestellt, welche nach der von Krämer und Pinner gegebenen Vorschrift **) bereitet worden war. Zur Umwandlung in Monochlorcrotonsäure habe ich mich nicht des mittelst Zinks und Salzsäure entwickelten Wasserstoffs bedient, der nur verhältnissmässig langsam die Trichlorcrotonsäure reducirt und stets eine beträchtliche Menge der neu gebildeten Säure mit fortreisst, sondern statt dessen Zinkstaub und Wasser auf die Säure einwirken lassen. Lässt man die Trichlorcrotonsäure, welche einmal geschmolzen, längere Zeit flüssig bleibt, vermittelst eines Tropftrichters langsam zu einer Mischung von Wasser und Zinkstaub fließen, so geht die Reaction sehr glatt vor sich. Die Flüssigkeit erwärmt sich bedeutend, es findet aber keine Gasentwicklung statt, und man hat nach Beendigung der Operation das neutrale Zinksalz der Monochlorcrotonsäure in wässriger Lösung. Setzt

⁷⁾ Ann. chim. phys. (4) IX.

⁸⁾ Vorliegende Abhandlung.

^{*)} Krämer, diese Ber. III. S. 798.

^{**)} Krämer u. Pinner, diese Ber. III. S. 389.

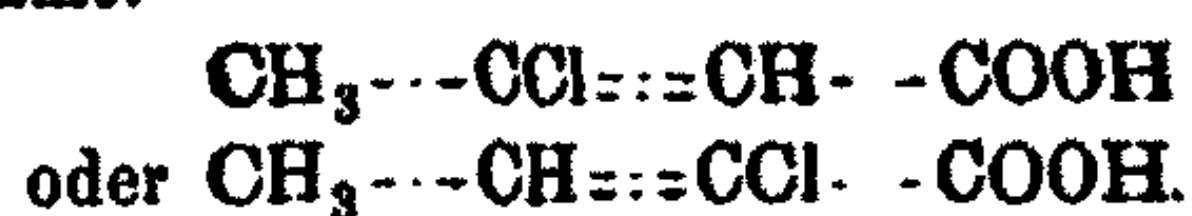
man aber die Trichlorsäure plötzlich in grösserer Menge zu dem Zink, so geräth das Wasser ins Sieden und es spaltet sich ein Gas ab, welches über Wasser aufgefangen werden kann. Obwohl ich dasselbe nicht näher untersucht habe, so zweifle ich doch nicht, da es angezündet mit russender, grün gesäumter Flamme brennt, dass es Chlor und Kohlenstoff enthält. — Aus dem Zinksalz lässt sich nun die Monochlorcrotonsäure durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure freimachen und scheidet sich sofort in grosser Menge aus. Sie kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser sehr leicht gereinigt werden. Ich habe ihre Zusammensetzung nach der Formel $C_4H_5ClO_2$ durch die Analyse festgestellt, die mir folgende Zahlen geliefert hat:

	Theorie:	Versuche:
Kohlenstoff	39,83	40,16 40,12
Wasserstoff	4,16	4,50, 4,56
Chlor	29,46	29,09 29,40

Die Säure ist in heissem Wasser bei weitem löslicher, als in kaltem und scheidet sich beim Abkühlen der heiss gesättigten Lösung in Form weisser Nadeln aus; mit Wasser gekocht, entweicht sie in nicht unbeträchtlicher Menge. Von Alkohol und besonders von Aether wird sie sehr leicht aufgenommen. Die Lösung wirkt, auf die Haut gebracht, nach längerer Zeit heftig blasenziehend. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 94° , der Siedepunkt bei 206° , sie sublimirt jedoch schon im Wasserbade und bildet dann sehr schön perlmutterglänzende Nadeln und Blättchen. — Es scheint mir nach Allem dieselbe Säure zu sein, welche Geuther*) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethyldiacetsäure erhalten und mit dem Namen Monochlor-tetracrylsäure belegt hat. Ich habe in Folge dessen auch von einer näheren Untersuchung der Salze Abstand genommen.

Das Natriumsalz in wässriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt, liefert eine chlorfreie Säure, deren Schmelzpunkt bei 72° liegt und die einen eigenthümlich aromatischen, entfernt an Buttersäure erinnernden Geruch besitzt. Ich habe dieselbe noch nicht analysirt, zweifle aber nicht, dass sie die von Geuther dargestellte Tetracrylsäure ist.

In der Monochlorcrotonsäure lässt sich das Chlor nur verhältnissmässig schwierig ersetzen und ich vermuthe in Folge dessen, dass dasselbe mit einem Kohlenstoff verbunden ist, an welchem weiter kein Wasserstoff hängt, so dass der Säure vielleicht eine der folgenden Formeln zukommt:



Für diese Ansicht spricht, dass es schwierig ist, die Amido- und

*) Geuther, Jenaische Zeitschrift Bd. VI. Heft 4.

Oxycrotonsäure aus der Monochlorsäure durch Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak oder Kaliumhydrat zu erhalten. Ich habe in dieser Richtung verschiedene Versuche angestellt, bin jedoch bis jetzt noch zu keinem befriedigenden Resultate gelangt.

Monochlorcrotonchlorid
($C_4H_4ClO.Cl$).

Das Chlorid der Monochlorcrotonsäure ist nach der gewöhnlichen Methode dargestellt worden, indem die Säure mit Phosphorpentachlorid destillirt und das Destillat durch Rectificiren über Kaliumsalz gereinigt wurde. Phosphorpentachlorid und Monochlorcrotonsäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht sofort auf einander ein; bringt man sie aber in geeignetem Gewichtsverhältniss in eine Retorte und leitet die Reaction durch Wärme ein, so geht dieselbe sehr glatt von statten. Anfangs entweicht Salzsäure mit grosser Heftigkeit und dann destillirt das gebildete Chlorid zusammen mit dem Phosphoroxychlorid rubig und vollständig über. Von letzterem ist es trotz des verschiedenen Siedepunktes durch Fractioniren nicht zu trennen; durch wiederholtes Destilliren über trocknes Kaliumsalz der Monochlorsäure gelingt es jedoch, dasselbe völlig rein zu erhalten. Es bildet alsdann eine wasserhelle Flüssigkeit, welche an der Luft reichlich Salzsäure ausstösst und einen scharfen, die Augen stark zu Thränen reizenden Geruch besitzt. Der Siedepunkt liegt bei 142° . Eine Chlorbestimmung des Körpers lieferte 50,60% (Theorie 51,07), die im Anilindampf genommene Dampfdichte ergab 69,14 (Theorie 69,5).

Destillirt man das noch mit Phosphoroxychlorid gemischte Chlorid mit einem Ueberschuss des Kaliumsalzes der Monochlorsäure, so steigt das Thermometer, nachdem das Chlorid überdestillirt ist, schnell von 142° auf $230-240^\circ$ und es geht eine Säure über, welche schon im Kühlrohr erstarrt, während sich gleichzeitig Salzsäure abspaltet und Kohle in grosser Quantität in der Retorte zurückbleibt. Ich habe diese Säure näher untersucht und finde, dass es die Monochlorcrotonsäure ist, welche hier, vielleicht durch Zersetzung des Anhydrids, zurückgebildet wird.

Monochlorcrotonamid
($C_4H_4ClO.NH_2$).

Lässt man das Monochlorcrotonchlorid langsam in wässriges Ammoniak fliessen, so findet eine heftige Erwärmung statt und es scheidet sich sofort das Monochlorcrotonamid in Form dünner Blättchen aus, welche einen prachtvollen Perlmutterglanz besitzen. Dasselbe ist in kaltem Wasser nicht sehr löslich, leichter in heissem, ist aber nicht ohne ziemlich bedeutenden Verlust aus Wasser umzukrystallisiren, da es sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. In Alkohol löst es sich

leicht, ebenso in alkoholhaltigem Aether und scheidet sich daraus in Form einer strahlig krystallinischen Masse ab, in reinem Aether ist es nur wenig löslich. Es schmilzt bei 107° und siedet bei $230-240^{\circ}$, ist jedoch bei 100° schon sehr flüchtig und verdampft selbst im Vacuum merklich. — Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Theorie:	Versuch:
Kohlenstoff	40,16	40,06
Wasserstoff	5,02	5,35
Chlor	29,70	29,79
Stickstoff	11,71	12,03

Ich bin damit beschäftigt, diese Versuche nach verschiedenen Richtungen hin auszudehnen und hoffe diese Mittheilung bald durch weitere Beobachtungen vervollständigen zu können.

218. Arthur H. Meyer aus St. Louis, Mo. Das Betain der Phosphorreihe.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. LXXXVI; vorgetragen vom Verf.)

Im Allgemeinen ist dem Studium der phosphorhaltigen organischen Verbindungen die Kenntniss der entsprechenden Glieder der Stickstoffreihe vorhergegangen. Es sind aber auch einige Fälle bekannt, in denen die Phosphorkörper früher erforscht waren, als die analogen Stickstoffverbindungen. Hierher gehören die durch die Substitution der Alkoholgruppen aus den Glycocollen sich ableitenden Verbindungen. Gelegentlich seiner grossen Untersuchung über Phosphorbasen hat Hr. Prof. Hofmann*) auch die Einwirkung der Monochloressigsäure auf das Triäthylphosphin studirt und in dieser Reaction das Chlorid einer Base erhalten, welches die Zusammensetzung



besitzt. Als er aus diesem Chloride das Chlor durch Silberoxyd entfernte, so entstand nicht, wie man hätte erwarten können, die Hydroxyloverbindung



sondern durch Chlorwasserstoffabspaltung der Körper



welcher sich als ein dreifach äthylirtes Glycocol auffassen lässt, dessen Stickstoff durch Phosphor vertreten ist. Zur selben Zeit hat Hr. Hofmann auch das Verhalten des Triäthylamins gegen Monochloressigsäure untersucht, und gefunden, dass sich, wie zu erwarten stand, eine entsprechende Stickstoffverbindung das triäthylirte Glycocol



erzeugt.

*) Hofmann, Lond. R. S. Proc. XI. 525.

Diese letztere Verbindung gewann ein erhöhtes Interesse, als man der homologen Verbindung in der Methylreihe, dem dreifach methylylirten Glycocoll, unter sehr bemerkenswerthen Verhältnissen begegnete.

Zunächst wies Hr. Liebreich*) nach, dass sich das Chlorid des unter den Zersetzungsproducten des Protagons auftretenden Neurins, welches seiner Zusammensetzung nach als Oxäthyltrimethylammoniumchlorid



aufgefasst werden kann, durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln, indem in gewöhnlicher Weise 1 At. Sauerstoff 2 At. Wasserstoff substituirt, in das Chlorid



verwandelt, welches, gerade so wie der homologe Aethylkörper, bei der Entcolorung unter Chlorwasserstoffabgabe in die Verbindung



d. h. in dreifach methylylirtes Glycocoll übergeht. Denselben Körper, seiner Entstehungsweise aus dem Neurin nach mit dem Namen Oxynaurin bezeichnet, erhielt Hr. Liebreich nunmehr auch, indem er im Sinne der von Hrn. Hofmann gegebenen Reaction, Chloressigsäure auf Trimethylamin einwirken liess.

Schon etwas früher hatte Hr. Scheibler**) bei seinen Forschungen über die chemische Zusammensetzung der Runkelrübe die interessante Entdeckung gemacht, dass sich aus dem Saft derselben eine prachtvoll krystallisirte Base erhalten lässt, für welche er den Namen Betain (von *Beta vulgaris*) vorschlug. Spätere Versuche von Hrn. Scheibler, (***) stellen fest, dass das Betain in der That mit der aus dem Neurin erhaltenen Oxybase mit dem Oxynaurin, d. h. mit dem dreifach methylylirten Glycocoll, identisch ist.

Es blieb nun um diese Körpergruppe zu vervollständigen noch übrig, auch die methylylirte Phosphorbase zu studiren. Die Darstellung des Trimethylphosphins, dessen man zur Ausführung dieses Versuches bedarf, war mit Schwierigkeit verbunden, so lange man diesen Körper nach der früher üblichen Methode bereiten musste. Die von den HH. Hofmann und Cahours†) aufgefundenene Reaction zwischen Phosphortrichlorid und Zinkmethyl lässt allerdings an Schärfe nichts zu wünschen übrig, allein alle bisher angegebenen Methoden der Zinkmethylbereitung sind noch in hohem Grade unsicher und geben im besten Falle eine sehr beschränkte Ausbeute. Dagegen lässt sich nach dem neuen Verfahren, welches Hr. Hofmann††) noch kürzlich erst der

*) Liebreich, Diese Berichte II. 18 u. 167.

**) Scheibler, Zeitschrift f. Chem. IX. 279.

***) Scheibler, Diese Berichte II. 292.

†) Hofmann und Cahours, Ann. Chem. Pharm. CIV. 1.

††) Hofmann, Diese Berichte IV. 205.

Gesellschaft vorgelegt hat, das Trimethylphosphin leicht in jeder Menge und von vollendeter Reinheit erhalten. Das zu den im Folgenden zu beschreibenden Versuchen verwendete Trimethylphosphin ist ausschliesslich durch die Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Methylalkohol gewonnen worden.

Einwirkung der Monochloressigsäure auf Trimethylphosphin.

Lässt man beide Körper zu gleichen Moleculen auf einander einwirken, so bemerkt man schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaction. Hatte man das Gemenge 5—6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, so ist ein Product entstanden, welches eine zerfliessliche, klebrige, mit Krystallen durchsetzte Masse darstellt. Diese Masse enthält stets eine geringe Menge von salzsaurem Trimethylphosphin, besteht aber zum grössten Theile aus einer Verbindung, in welcher 1 Mol. Trimethylphosphin mit 1 Mol. Monochloressigsäure zusammengetreten ist. Es war nicht schwer, die von der Theorie im Voraus bezeichnete Zusammensetzung dieser Verbindung durch den Versuch zu bestätigen. Das direct gebildete Chlorid schien seiner hygroskopischen Eigenschaften wegen, zumal aber auch weil es, wie bemerkt, stets mit etwas salzsaurem Trimethylphosphin verunreinigt ist, für die Analyse nur wenig geeignet. Der einfachste Weg für die Untersuchung war offenbar in der Analyse des Platinsalzes gegeben.

Löst man das Rohproduct der Einwirkung von Monochloressigsäure auf Trimethylphosphin in Wasser und versetzt die Lösung mit einer mässig verdünnten Lösung von Platinchlorid, so fällt alsbald das Platinsalz als eine schön orangegelbe, krystallinische Masse nieder. Dasselbe löst sich leicht und ohne Zersetzung in kochendem Wasser und schießt aus dieser Lösung beim Erkalten in prachtvollen Krystallen von rhombischem Habitus an. Die Kohlenstoff- und Platinbestimmung in diesem Salze zeigten, dass es nach der Formel

$C_{10}H_{24}P_2O_4PtCl_6 = 2[C_3H_7(CH_3)_3PO_2, HCl], PtCl_4$
zusammengesetzt ist, wie aus folgender Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe hervorgeht.

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff . . .	17,6	17,4
Wasserstoff . . .	3,5	3,8
Platin	29,07	28,94

Behandelt man die wässrige Lösung des Platinsalzes mit Schwefelwasserstoff, so erhält man das reine Chlorid. Ich habe die Lösung desselben zunächst auf dem Wasserbade concentrirt und alsdann einige Zeit unter dem Recipienten der Luftpumpe stehen lassen; auf diese Weise lässt sich das Chlorid als krystallinische, leicht zerfliessliche Masse gewinnen. Mit Goldchlorid versetzt, liefert die Lösung des-

selben ein schönes Goldsalz, welches in langen, gelben, in Wasser leicht löslichen Nadeln krystallisiert.

Um die, den beschriebenen Salzen entsprechende, freie Base zu erhalten, wurde das Chlorid mittelst Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt, dieses mit Baryt behandelt und der überschüssige Baryt durch einen Kohlensäurestrom entfernt. Im luftleeren Raum erstarrt die so erhaltene Lösung allmählig zu einer prachtvollen, strahlig krystallinischen Masse. Die Lösung der Base zeigt keine Reaction auf Pflanzenfarben. Versetzt man sie mit Salzsäure, so wird das ursprüngliche Chlorid zurückgebildet, welches durch Darstellung und Analyse des Platinsalzes identificirt worden ist.

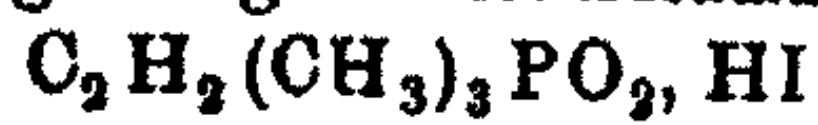
	Berechnet:	Gefunden:
Platin	29,07.	28,8.

Die Base bildet mit Jodwasserstoffsäure und Salpetersäure wohlkrystallisirte Salze.

Das Jodid erhält man leicht, indem man die freie Base in Jodwasserstoffsäure löst, die Lösung zur Trockne eindampft, die trockne Substanz zur Entfernung von etwas freiem Jod mit einer kleinen Menge absoluten Alkohols auswascht und das entfärbte Salz alsdann aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das Jodid ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in schönen Blättchen.

Der Jodbestimmung zufolge ist die Zusammensetzung dieses Salzes



	Berechnet:	Gefunden:
Jod	48,4.	48,1.

Man hat es hier also mit dem normalen Jodid zu thun, eine Thatsache, die einigermaassen auffällt, da nach den Versuchen von Hrn. Hofmann in der entsprechenden Aethylverbindung sowohl der Stickstoff- als auch der Phosphorreihe, dem Jodide ein Molecul der freien Base zugesellt ist.

Das Nitrat ist in Wasser sehr löslich, die Lösung krystallisirt, obwohl weniger leicht als die des Jodids; ich habe das Salz nicht analysirt.

Dies gilt auch von der freien Base, welche so hygroskopisch ist, dass sich die Analyse nur schwierig würde haben ausführen lassen. Es lässt sich aber Angesichts so vieler Analogien wohl nicht bezweifeln, dass auch hier bei der Einwirkung des Silberoxydes auf das Chlorid nicht ein Austausch des Chlors gegen die Hydroxylgruppe, sondern eine Abspaltung von Salzsäure stattfindet, in Folge deren die Verbindung



d. h. das trimethylirte phosphorhaltige Glycocoll oder das Betain der Phosphorreihe gebildet wird.

219. J. W. Brühl aus Warschau: Ueber einige Derivate des Piperidins.

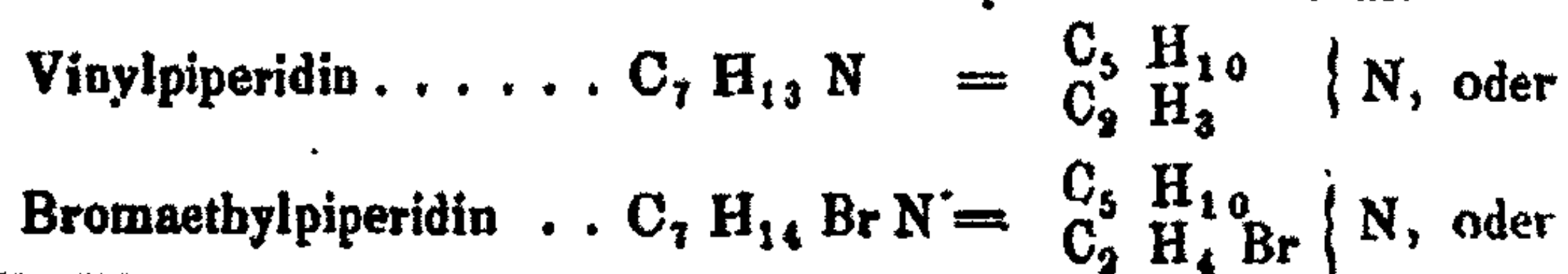
(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium LXXXVII; vorgef. vom Verf.)

Ueber die interessante, aus der Spaltung des Piperins hervorgehende, zuerst von Cahours*) untersuchte Base, das Piperidin, liegt bereits eine nicht unerhebliche Anzahl von Arbeiten vor, ohne dass es bisher gelungen wäre, irgend welche Anhaltspunkte für die Constitution dieses Körpers zu gewinnen. Alles, was man mit Sicherheit weiss, ist, dass das Piperidin ein Monamin und zwar ein secundäres Monamin ist; über die Art und Weise aber, wie die beiden Wasserstoffatome bei dem Uebergang des Ammoniaks in Piperidin ersetzt wurden, lassen sich bis jetzt nur Vermuthungen aufstellen.

In der Hoffnung, bei den Umbildungen des Piperidins auf eine bekannte Gruppe zu stossen, welche Aufschluss über die Constitution desselben erlaubte, habe ich mich in letzter Zeit mit dem Studium der Abkömmlinge der genannten Base beschäftigt. Meine Studien haben bisher nicht zu einer erwünschten Entscheidung geführt, allein ich bin mit einigen Verbindungen bekannt geworden, über welche ich mir erlaube der Gesellschaft kurze Mittheilung zu machen.

Durch die Versuche von Cahours**) ist bereits festgestellt, dass das Piperidin, um in eine sogenannte Ammoniumbase überzugehen, noch zwei Methyl-, Aethyl- oder Amylgruppen fixiren muss; auf diesen Versuchen über die Einwirkung des Methyl-, Aethyl-, Amyljodids basirt in der That, was über den Substitutionsgrad des Piperidins bekannt ist. Ueber das Verhalten dieser Base unter dem Einfluss der Chloride und Bromide zweiwertiger Gruppen, z. B. des Aethens, sind bis jetzt keine Untersuchungen gemacht worden und doch waren die hier aller Wahrscheinlichkeit nach zu erwartenden Verbindungen von besonderem Interesse, da dem Anscheine nach wenigstens das Piperidin selbst durch den Eintritt einer zweiwertigen Gruppe (C₅H₁₀) in das Ammoniakmolecul entstanden ist.

Nach den Versuchen des Hrn. Prof. Hofmann ist die Wirkung des Aethenbromids — denn diese Substanz schien wegen ihrer Zugänglichkeit für die zu untersuchenden Reactionen ganz besonders geeignet — auf die Monamine eine sehr mannichfaltige, insofern sich entweder vinylirte, bromäthylirte oder oxaethylirte Monamine, oder aber aethenirte Diamine bilden. Aus dem Piperidin konnte also



*) Cahours, Ann. Chem. Pharm. CXXXIV. 342.

**) Loc. cit.

Oxaethylpiperidin $C_7 H_{16} O N = \begin{matrix} C_5 H_{10} \\ C_2 H_5 O \end{matrix} \} N$
 entstehen, oder endlich es konnte

Aethendipiperidyldiamin $C_{12} H_{24} N_2 = \begin{matrix} (C_5 H_{10})_2 \\ C_2 H_4 \end{matrix} \} N_2$
 gebildet werden.

Bei meinen Versuchen habe ich bis jetzt ausschliesslich die letztgenannte Substanz erhalten.

Einwirkung des Aethenbromids auf Piperidin.

Aethendipiperidyldiamin. Um die Einwirkung des Aethenbromids auf das Piperidin zu studiren, wurden 20 Gr. Piperidin mit 22 Gr. Aethenbromid in einem Kolben gemischt. Als bald erfolgte eine, von lebhafter Wärmeentwicklung begleitete Reaction; nach einigen Augenblicken zeigte ein in die Mischung gehaltenes Thermometer 200°. Nunmehr begann ein stürmisches Aufwallen, in Folge dessen ein Theil der Masse in die mit dem Kolben verbundene Kühlröhre geschleudert wurde, in der sie erstarrte.

Das Product der Einwirkung ist eine feste, krystallinische Masse von fast weisser Farbe, nur leicht verunreinigt durch eine kleine Menge theeriger Substanz, die sich in Folge der bedeutenden Temperaturerhöhung gebildet hat.

Der Körper wurde in Wasser, worin er sowohl in der Kälte als in der Wärme sehr leicht löslich ist, aufgenommen und das bräunliche Filtrat mit Weingeist versetzt, worauf sich kleine glänzende Schüppchen ausschieden.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol und Waschen mit kaltem Alkohol und Aether, in welchen die Substanz so gut wie unlöslich ist, wurde die Verbindung im Zustande der Reinheit gewonnen.

Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als kleine, glänzende, durchsichtige und farblose, rhombische Täfelchen. Sie sind geruchlos, schmecken bitter und lassen sich sublimiren.

Kohlenstoff und Brombestimmung zeigten, dass die neue Verbindung nach der Formel



zusammengesetzt ist, wie sich aus folgender Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergibt:

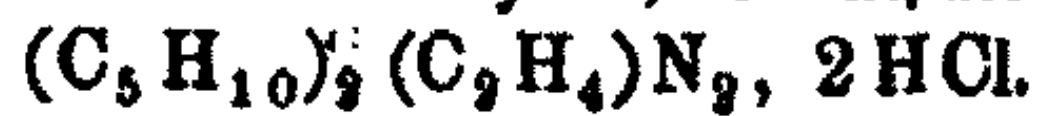
	Berechnet:	Gefunden:
Brom	44,69	44,35
Wasserstoff	7,26	7,46
Kohlenstoff	40,22	40,76
Stickstoff	7,83	—
	100,00.	

Um die Base frei zu machen, wurde die Substanz in Wasser gelöst und mit Kalilauge erwärmt; alsbald schied sich auf der Oberfläche ein Oel ab, das, abgehoben und über festem Kali entwässert, behufs völliger Reinigung destillirt wurde.

Die Base siedet constant bei 263° und ist im reinen Zustande ein völlig wasserhelles Oel, von entschieden ammoniakalischem Geruch und bitterem, ätzendem Geschmack, mit äusserst stark ausgesprochenen basischen Eigenschaften. In einer Mischung von Eis und Kochsalz wird das Oel zu einer festen, strablig krystallinischen Masse, die bei $+4^{\circ}$ schmilzt.

Dargestellt wurden folgende Salze: das salpetersaure, in farblosen, zolllangen Spiessen krystallisirend, das schwefelsaure von gleich schöner Krystallisation, das oxalsaure, das in kleinen gelben Nadeln, von grosser Schönheit sich ausscheidende, pikrinsaure und endlich das salzsaure, welches in prachtvollen Krystallen anschiesst, die denjenigen des Salpeters gleichen.

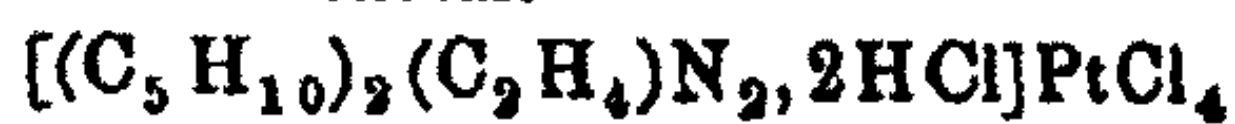
Das letztere Salz wurde analysirt, es hat die Zusammensetzung



Berechnet: Gefunden:

26,39 Chlor. 26,75 Chlor.

Aus dem chlorwasserstoffsauren Salze wurden noch die gut krystallisirenden Doppelsalze mit Gold- und Platinchlorid bereitet. Die Analyse des letzteren bestätigt die oben für die Base gegebene Formel. Das Platinsalz enthält



Berechnet: Gefunden:

32,51 Platin. 32,37 Platin.

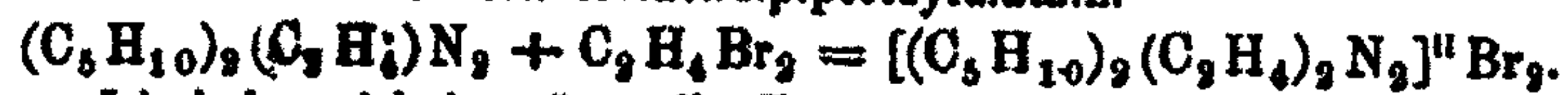
Einwirkung des Aethenbromids auf das Aethendipiperidyldiamin.

Diaethendipiperidyldiammoniumbromid. Es war zu erwarten, dass die monaethenirte Base mit Bromäthen eine weitere Verbindung eingehen werde.

Die beiden Substanzen wurden im molecularen Verhältniss in einem Kolben zusammengebracht; ohne merkliche Erwärmung schieden sich nach einigen Minuten krystallinische Flocken aus. Auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, erstarrte das Gemenge zu einer weissen Masse von Krystallen. Dieselben wurden in Wasser, worin sie leicht löslich sind, aufgenommen und mit Alkohol und Aether gefällt.

Auf diese Weise gewonnen, stellt die Substanz eine in farblosen, seideglänzenden Blättern krystallisirende Masse dar, die sich im Aussehen wenig von dem vorher besprochenen Bromide unterscheidet und auch ganz dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigt.

Die neue Verbindung ist entstanden durch Anlagerung von 1 Mol. Aethenbromid an 1 Mol. Aethendipiperidyldiamin.



Ich habe mich begnügt, die Zusammensetzung des Salzes durch eine Brom- und durch eine Stickstoffbestimmung festzustellen, welche zu der gegebenen Formel führen.

	Berechnet:	Gefunden:
Brom	41,66	41,59
Stickstoff	4,41	4,29

Ausserdem wurde auch noch das Platinsalz, welches diesem Bromid entspricht, dargestellt und analysirt. Es ist ein orangegelbes Pulver, etwas heller gefärbt als das Platinsalz der Monoaethenbase.

Die Platinbestimmung führte zu der Formel:



	Berechnet:	Gefunden:
Platin	31,18	31,32

Um die freie Base zu erhalten, wurde das Bromid mit Silberoxyd behandelt.

Mit der Untersuchung dieses Körpers und seiner Umwandlungsproducte bin ich zur Zeit noch beschäftigt, bis jetzt habe ich nur constatiren können, dass die Dihydroxyverbindung des Diäthendipiperidyldiammoniums, welcher offenbar die Formel



zukommt, bei der Destillation sich spaltet und wieder die Monoaethenbase liefert. Das Destillat wurde mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt und in dem entstandenen Platindoppelsalz das Platin bestimmt. Wie die folgenden Zahlen zeigen, hatte sich das Platinsalz des Aethendipiperidyldiamins



gebildet.

	Berechnet:	Gefunden:
Platin	32,51.	32,27.

Ich habe die Spaltung der Dihydroxyverbindung noch nicht in hinreichend grossem Maassstabe ausgeführt, um mit Sicherheit entscheiden zu können, ob sich neben der Monoaethenbase Glycol, Aethenoxyd oder der isomere Aldehyd abscheidet. Nach dem Geruch zu urtheilen, hat es den Anschein, als ob ein Austritt von Aldehyd erfolge, welcher sich aber wahrscheinlich alsbald theilweise polymerisirt und theilweise condensirt. In einem gewissen Stadium der Reaction glaube ich in der That mit Bestimmtheit den stechenden Geruch des Crotonaldehyds wahrgenommen zu haben.

Ich setze diese Untersuchungen fort und hoffe bald die Ehre zu haben, der Gesellschaft weitere Mittheilung über den Verlauf derselben machen zu können.

220. A. W. Hofmann u. C. A. Martius: Methylierung der Phenylgruppe im Anilin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. LXXXVIII; vorgelegt von Hrn. A. W. Hofmann.)

Vor etwa 20 Jahren hat der Eine*) von uns eine allgemeine Methode für die Einführung der Alkoholgruppen in die Ammoniakverbindungen angegeben, welche bekanntlich in der Behandlung dieser Verbindungen mit den Bromiden und Jodiden der Alkoholradicale besteht. Später haben Hr. Stass und Hr. Groves gezeigt, dass man sich auch der Chloride bedienen kann, und in der That sind die Chloride, wie die Gesellschaft weiss, auch in letzter Zeit noch mit Vortheil für die Darstellung der Aethylamine im Grossen verwerthet worden.**) Eine sehr glückliche Modification des letzteren Verfahrens ist schon vor einigen Jahren, als die methylierten Derivate des Anilins in den tinctorialen Industrien Anwendung fanden, von Hrn. Bardy,***) dem chemischen Director der Anilinfabrik der HH. Poirrier und Chappat in Paris, vorgeschlagen worden. Schon früher hatte Hr. Berthelot†) gezeigt, dass sich bei der Einwirkung von Alkohol auf Salmiak bei sehr hoher Temperatur kleine Mengen von Aethylaminsalz bilden. Die Reaction lässt sich, da sie eben nur mit der allergrössten Schwierigkeit von Statten geht, für die Darstellung des Aethylamins nicht in Anwendung bringen, und war so ziemlich in Vergessenheit gerathen, als Hr. Bardy zeigte, dass der Process in höchst befriedigender Weise verläuft, wenn man dem Salmiak das chlorwasserstoffsäure Salz des Anilins substituirt. Die Chemiker, welche die Pariser Ausstellung von 1867 besucht haben, erinnern sich ohne Zweifel der kolossalen Mengen von Methylanilin und Dimethylanilin, Aethylanilin und Diäthylanilin, alle nach diesem Verfahren dargestellt, welche unter den Producten der HH. Poirrier und Chappat in dem Industriepalaste figurirten.

Bei Versuchen, welche in letzter Zeit in den Werkstätten der Gesellschaft für Anilinfabrikation in Bummelsburg über die Bildung des Methylanilins durch Einwirkung des Methylalkohols auf salzsaures Anilin angestellt wurden, haben wir Gelegenheit gehabt, die Erfahrungen des Hrn. Bardy zu bestätigen; diese Versuche haben aber zu weiteren Beobachtungen geführt, welche uns sowohl eine theoretische als auch eine industrielle Bedeutung zu haben scheinen und welche wir daher schon heute ihrem Hauptinhalte nach der Gesellschaft vorlegen, indem wir uns vorbehalten, einige der neuerschlossenen Reactionen später weiter zu verfolgen.

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXIII. 91.

***) Hofmann, diese Berichte III. 109.

***) Vergl. den Bericht von Ch. Lauth, Bull. Soc. Chim. [2] VI. 502.

†) Berthelot, Ann. Chim. Phys. [3] XXXVIII. 69.

Das als Ausgangspunkt unserer Versuche dienende Anilin war mit besonderer Sorgfalt dargestellt worden. Es siedete constant bei 182° ; selbst wenn grössere Mengen der Destillation unterworfen wurden, war bei 183° Alles übergegangen. Das Anilin wurde in saures Salz verwandelt und 10 Kilogramm des krystallisirten Hydrochlorats mit 6 Kilo reinen Methylalkohols in einem grossen emaillirten Autoclaven während 8 bis 10 Stunden einer Temperatur von 280 bis 300° unterworfen. Nach der Digestion wurde das Reactionsproduct mit starker Natronlauge versetzt und das ausgeschiedene basische Oel durch einen Dampfstrom übergetrieben. Die Methylierung war mit bestem Erfolge von Statten gegangen; das gebildete Product enthielt kein Anilin mehr, dagegen reichliche Mengen eines gegen 200° siedenden Oeles, welches offenbar aus einem Gemenge von Methyl- und Dimethylanilin bestand. Es waren indessen in dem Producte noch andere Körper vorhanden, wie man alsbald an dem Umstande erkannte, dass kleine Mengen des gebildeten basischen Oeles erst bei höherer Temperatur überdestillirten. Diese Erscheinung ist den französischen Beobachtern nicht entgangen, da sie aber bei ihren Versuchen wesentlich industrielle Interessen verfolgten, so haben sie diesen Nebenproducten keine weitere Aufmerksamkeit geschenkt, sondern sich mit der Annahme begnügt, dass in dem Prozesse hochsiedende polymere Verbindungen gebildet werden.

Diese Auffassung schien indessen nur geringe Wahrscheinlichkeit zu haben, im Gegentheil lag die Vermuthung nahe, dass hier, nachdem sich die Methylierung der Amidgruppe vollzogen hatte, der Phenylkern des Anilins angegriffen worden sei; wir beschlossen daher, die Erscheinung einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen.

Um in dieser Beziehung schnell Klarheit zu gewinnen, wurde das ganze Product der ersten Operation wieder in Chlorhydrat umgewandelt und von Neuem, diesmal 12 Stunden lang, und mit einem Ueberschusse von Methylalkohol in dem Autoclaven auf 300° erhitzt. Nach der Behandlung des Reactionsproductes mit Natronlauge und Wasserdampf wurden wieder reichliche Mengen eines basischen Oeles erhalten. Dieses Oel besass im Allgemeinen noch immer den Charakter des Productes der ersten Operation; als aber das mittelst Kaliumhydrat entwässerte Oel der Destillation unterworfen wurde, zeigte es sich, dass durch die zweite Behandlung eine ganz wesentliche Veränderung eingetreten war. Einmal begann das Oel erst bei höherer Temperatur, gegen 210° zu sieden, dann aber enthielt es eine viel grössere Menge hochsiedender Producte; das Thermometer stieg am Schlusse der Operation bis auf 300° .

Wir zweifelten nicht länger, dass es uns gelungen war, den Wasserstoff in der Phenylgruppe durch Methyl zu ersetzen, und dass wir in dem aus der zweiten Operation hervorgegangenen Producte,

allerdings dimethylirt, die ganze Reihe der höheren Homologen des Anilins in Händen hatten.

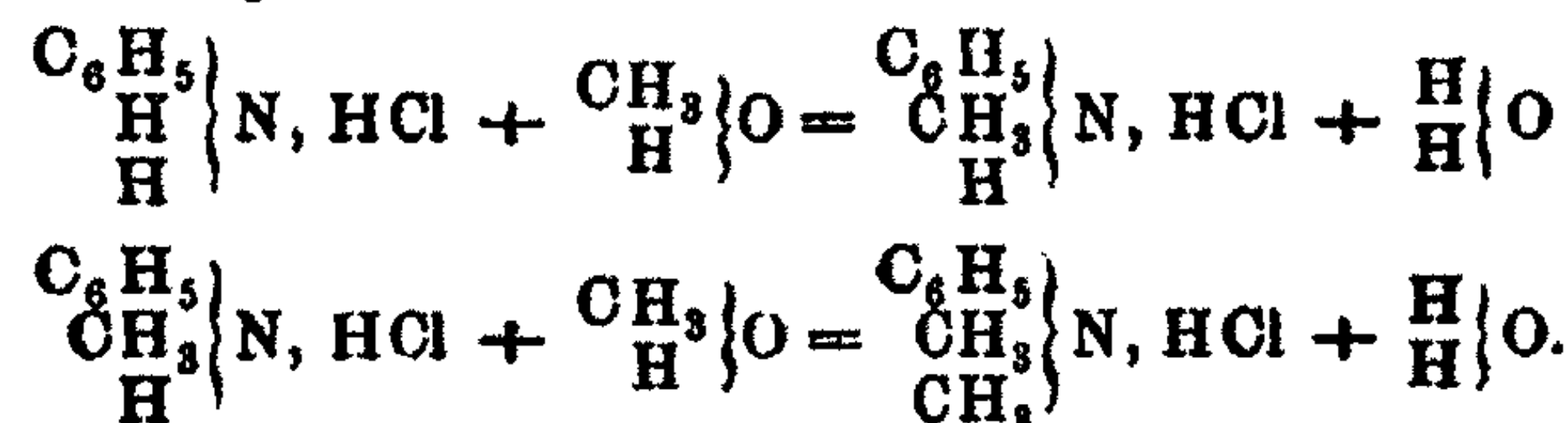
Es war jedoch zunächst nur wenig Aussicht vorhanden, diese Auffassung im Versuche zu bethätigen. Bei der Destillation des entwässerten basischen Oeles wurde ein langsames, aber continuirliches Steigen der Temperatur beobachtet; keine Andeutung irgend welchen constanten Siedepunktes. Wer wie der Eine*) von uns erfahren hat, dass es nicht gelingt, ein Gemenge der drei Aethylamine, deren Siedepunkte um je 40 Grade auseinander liegen, durch Destillation von einander zu trennen, der musste überhaupt bezweifeln, ob hier, wo es sich um die Scheidung einer ganzen Reihe homologer Körper handelte, bei denen die Siedepunkte der benachbarten Glieder nur wenig verschieden sind, durch Fractionirung etwas zu erreichen sei. Der Versuch wurde nichtsdestoweniger gemacht, nach ein Paar Dutzend Destillationen aber in Verzweiflung aufgegeben. Ebensowenig liess sich hoffen, die verschiedenen Basen in Gestalt von Salzen von einander zu trennen. Keine der zahlreichen Fractionen zeigte irgend welche Neigung, krystallisirende Salze zu bilden, obwohl die verschiedensten Säuren zu dem Ende versucht wurden. Mit Platinchlorid entstanden ölige Doppelsalze, die nur langsam und unvollkommen zu Krystallen erstarrten.

Die Untersuchung nahm aber alsbald eine günstigere Wendung, als wir, zur Feststellung des Substitutionsgrades der in dem Gemenge enthaltenen Basen, verschiedene Fractionen mit Jodmethyl behandelten. Es ergab sich, dass, welche Fraction immer zu dem Ende angesprochen wurde, die Einwirkung des Jodmethyls unter lebhafter Wärmeentwicklung die Bildung eines schön krystallisirten Jodids bedingte. Alle diese Jodide waren einerseits durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkali, andererseits durch ihre Ueberführbarkeit mittelst Silberoxyd in stark alkalisch reagirende Hydroxylkörper leicht als Jodverbindungen von Ammoniumbase zu erkennen. Es war mithin klar, dass das zu untersuchende Product ein Gemenge tertiärer Basen war, deren Natur, so durfte man erwarten, sich am schnellsten und sichersten durch Ueberführung in die entsprechenden Ammoniumbasen und deren Analyse würde ermitteln lassen.

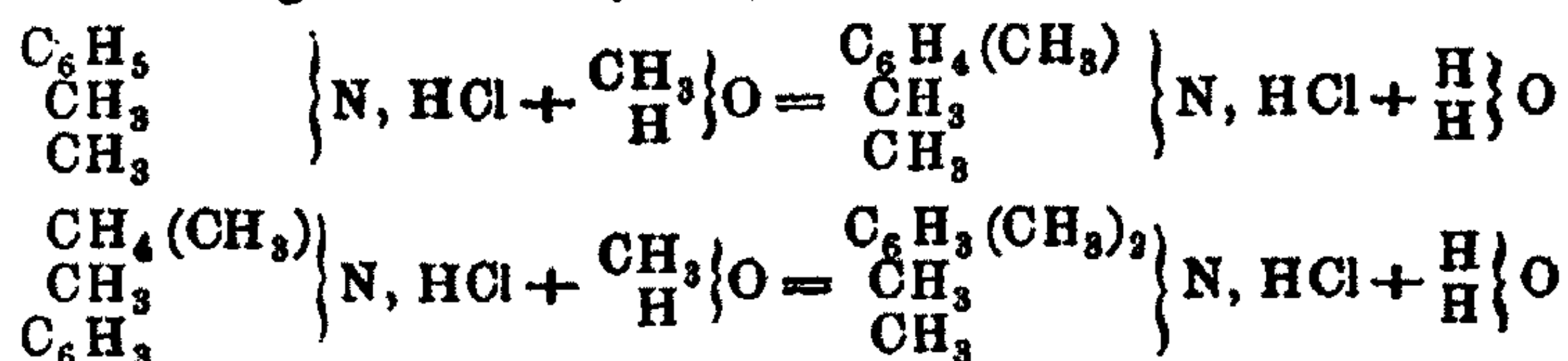
Um die Aufgabe in diesem Sinne zu lösen, wurde eine Reihe von Producten von verschiedenen Siedepunkten, welche bei den Fractionsversuchen erhalten worden waren, mit Jodmethyl behandelt und die gewonnenen Jodide durch Lösung in Alkohol und Fällung mit Aether, dann durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und schliesslich aus Wasser möglichst gereinigt. Aus diesen Jodiden wurden mittelst Chlorsilber die entsprechenden Chloride gewonnen und aus diesen Platinsalze dargestellt, welche, damit noch eine weitere Scheidung stattfände, ent-

*) Hofmann, Diese Berichte III. 109.

weder partiell gefällt oder durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser gereinigt wurden. Die Jodide sowohl als die Platinsalze dieser Ammoniumbasen wurden analysirt und auf diese Weise die Zusammensetzung der tertiären Monamine, aus denen sie entstanden waren, festgestellt. Die in diesen Versuchen erhaltenen Zahlen, von denen wir einige weiter unten anführen werden, beweisen in willkommenster Weise die Richtigkeit unserer Auffassung der Reaction. Offenbar sind hier zwei nacheinander eintretende Phasen des Processes zu unterscheiden. Zunächst erfolgt die Methylierung in dem Ammoniakfragment; erst wenn diese vollendet ist, vollzieht sich die Methylierung auch in dem anderen Theile der Verbindung, in der Phenylgruppe, in dem Benzolfragment. Man hat also zunächst die beiden Gleichungen



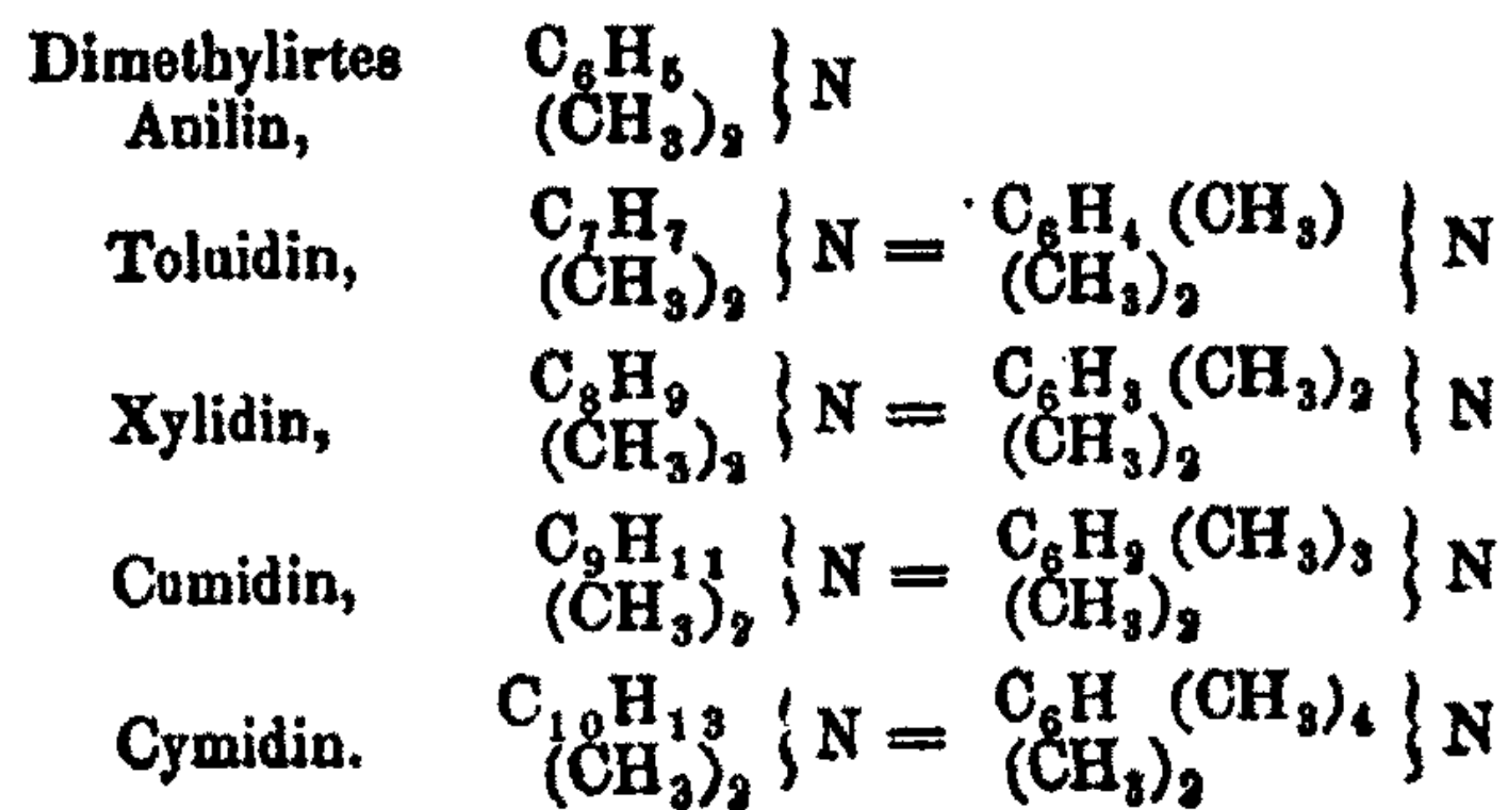
Alsdann beginnt die Methylierung im Phenyl



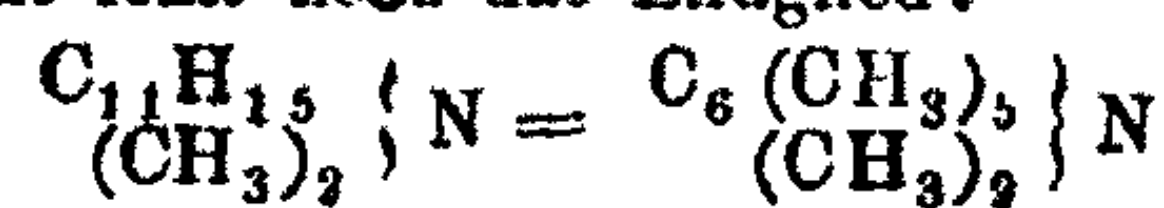
u. s. w.

Diese Gleichungen drücken allerdings nur das Endresultat der Reactionen aus. Es ist kaum zu bezweifeln, dass sich zunächst Chlormethyl und Wasser bildet und dass das Chlormethyl das eigentliche Agens der Substitution ist.

Es ist uns nun mittelst des angedeuteten Verfahrens gelungen, in dem uns zur Verfügung stehenden basischen Oele neben Dimethylanilin noch vier andere dimethylirte Monamine, nämlich das dimethylirte Toluidin, Xylidin, Cumidin und Cymidin mit Sicherheit nachzuweisen, also die Verbindungen:



In dieser Reihe fehlt noch das Endglied.



Wir haben diesen Körper in den höchsten Destillationsproducten bis jetzt vergeblich gesucht; es soll damit nicht gesagt sein, dass er in denselben nicht enthalten sei. Die mit Jodmethyl aus diesen höchsten Destillationsproducten erhaltene Jodverbindung zeigt nur geringe Krystallisationsfähigkeit; dasselbe gilt von dem aus ihr dargestellten Platinsalze, so dass uns vielleicht nur die Schwierigkeit dem Körper beizukommen, verhindert hat, sein Vorhandensein zu constatiren.

Noch mögen folgende Zahlen, auf welche sich die mitgetheilten Schlüsse stützen, hier Erwähnung finden.

Dimethylanilin.

Bei wiederholter Destillation der Gesamtflüssigkeit, welche Anfangs bei 210° zu sieden begann, sank der Siedepunkt schliesslich bis auf 196°. Das zwischen 196 und 200° übergehende Destillat war fast reines Dimethylanilin, welches durch die Analyse des mittelst Jodmethyl aus ihm dargestellten



	Theorie.	Versuch.
Jod	48,28	48,21

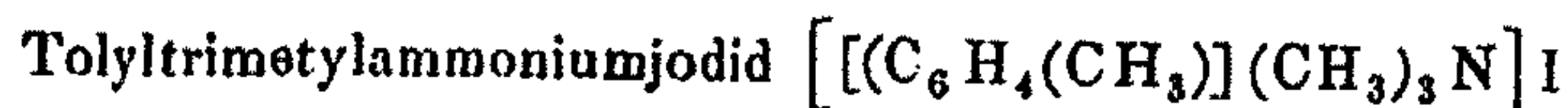
und des entsprechenden Platinsalzes

	Theorie.	Versuch.
Platin	29,03	29,19 — 29,01

identificirt wurde.

Dimethyltoluidin.

Die Fraction 209—211 bestand zum grossen Theile aus dieser Verbindung. Die Base vereinigte sich mit Jodmethyl zu dem besonders schön krystallisirten



	Theorie.	Versuch.
Jod	45,84	45,73

Das entsprechende Platinsalz krystallisirt in prächtigen Prismen;

	Theorie.	Versuch.
Platin	27,88	27,38 27,47.

Dimethylxyloidin.

Fraction 218—222 lieferte mit Jodmethyl ebenfalls noch ein sehr gut krystallisirendes Jodid, nämlich das



	Theorie.	Versuch.
Jod	45,84	45,73.

In dem gut krystallisirten Platinsalz wurde auch der Kohlenstoff bestimmt.

	Theorie.	Versuch.		
Kohlenstoff	35,77	35,71	—	—
Wasserstoff	4,87	4,84	—	—
Platin	26,82	—	26,57	26,62

Dimethyleumidin.

Bei den höheren Fractionen war die Reinigung durch Destillation nicht so weit fortgesetzt worden, als bei den niedriger siedenden Producten, daher denn das dimethylirte Cumidin sowohl in der Fraction 225—230 als auch in der Fraction 240—245 aufgefunden wurde. Das Jodid ist schon etwas schwerer löslich in Wasser als die Salze der niedriger siedenden Fractionen.

Cumyltrimethylammoniumjodid $[[C_8H_7(CH_3)_2](CH_3)_3N]I$

	Theorie.	Versuch.
Jod	41,63	41,40 41,51.

Bei der Analyse des Platinsalzes wurde gefunden

	Theorie.	Versuch.
Platin	25,83	25,61 25,60 25,52

Dimethylemidin.

Diese Base wurde sowohl in der Fraction 255—260 als auch in Fraction 270—275 constatirt.

Cymyltrimethylammoniumjodid $[[C_8H(CH_3)_4](CH_3)_3]I$

	Theorie.	Versuch.
Jod	39,81	39,82 40,19

Das entsprechende Platinsalz gab bei der Analyse

	Theorie.	Versuch.
Platin	24,93	24,65 24,79 24,56.

Wir vermissen mit Schmerzen das letzte Glied dieser Reihe, die Base mit pentamethylirter Phenylgruppe; wir haben sie aber trotz mehrfacher Anläufe nicht bis jetzt fassen können.

Noch verdient in Bezug auf die Namen, welche wir in der vorstehenden Skizze gebraucht haben, hervorgehoben zu werden, dass die Wahl derselben lediglich aus Opportunitätsgründen erfolgt ist. Wenn wir also z. B. von Dimethylxyloidin sprechen, so soll damit nicht behauptet werden, dass das bereits bekannte Xylidin bei der Methylierung mittelst Jodmethyl genau dieselbe dimethylirte Base liefere, welche in unserem Product vorhanden ist; wir halten dies für wahrscheinlich, aber keineswegs für ausgemacht, da ja neben der Frage nach dem Grade der Methylierung der Phenylgruppe auch noch die Frage nach der Localität dieser Methylierung mit in Rechnung kommt. In der Tolyreihe z. B. ist das Monamin bereits unzweifelhaft in zwei Varietäten nachgewiesen; die Frage, ob unter den Bedingungen der Methylierung, wie sie in unseren Versuchen obwalteten, der Eintritt der Methylgruppe in den Phenylkern, die Bildung der starren oder der flüssigen Modification

des Toluidins veranlasse, mit anderen Worten, ob die in unserem Producte enthaltene Verbindung dimethylirtes Toluidin oder dimethylirtes Paratoluidin sei, lässt sich begreiflich nur durch die Erfahrung entscheiden.

Wir sind gerade in der Tolyreihe bemüht gewesen, der Frage im Versuche näherzutreten.

Die Methylierung des starren Toluidins geht mit der grössten Leichtigkeit unter fast explosionsartigen Erscheinungen von Statten. Das zunächst gebildete Methyltoluidin siedet constant bei 202—203°. Lässt man auf dieser von Neuem Jodmethyl einwirken, so wird die Reaction bereits durch Erzeugung von Tolytrimethylammoniumjodid bis zu einem gewissen Grade getrübt. Das durch Destillation mit Natronlauge aus dem Reactionsproduct geschiedene Dimethylanilin enthält natürlich noch immer die der Menge der gebildeten Ammoniumbase entsprechende Quantität Methyltoluidin. Es wurde daher von Neuem methylirt und so neben neuen Quantitäten der Ammoniumbase reines Dimethyltoluidin von dem Siedepunkt 207—208° erhalten. Diese Flüssigkeit war im Geruch von der zwischen 209—211° siedenden Fraction unseres Productes nicht zu unterscheiden. Mit den Säuren konnten ebenfalls keine krystallisirbaren Salze erhalten werden, dagegen schien uns die aus Toluidin bereitete Dimethylbase mit grösserer Leichtigkeit ein Platinsalz zu liefern. Dasselbe fiel auch ölig, aber erstarrte viel schneller als das aus dem synthetisch erhaltenen, auch waren die Krystalle stets besser ausgebildet, obwohl sie denselben Habitus zeigten. Dasselbe gilt von den Jodiden der trimethylirten Ammoniumbase. Auch hier, obwohl die Eigenschaften nahezu zusammenfielen, zeigte sich eine etwas grössere Krystallisationsfähigkeit auf Seiten der aus dem starren Toluidin erhaltenen Verbindung. Da es sich hier schon um einen Fall ziemlich feinzugespitzter Isomerie handelt, so wollen wir uns der Entscheidung der Frage vorläufig begeben. Es verdient jedoch bemerkt zu werden, dass wir schliesslich noch die Jodide des aus den beiden Quellen erhaltenen Tolytrimethylammoniums hydroxylirt und durch Destillation unter Wasserabspaltung, in die tertiären Monamine zurückgeführt haben. Bei den so gewonnenen Producten liessen sich keinerlei Verschiedenheiten mehr wahrnehmen.

Das hier neuerschlossene Feld beabsichtigen wir nach den Ferien weiter anzubauen. Wir werden zunächst die Aethylierung und Amylierung der Phenylgruppe versuchen, alsdann aber auch andere Körperklassen in der angedeuteten Richtung studiren.

Am Schlusse dieser Mittheilung ist es uns eine angenehme Pflicht, mit lebhaftem Dank der hingebenden Ausdauer und des seltenen experimentalen Geschicks zu gedenken, mit denen uns Hr. Georg Krell bei der Ausführung der beschriebenen Versuche hat unterstützen wollen.

Correspondenzen.

221. C. W. Blomstrand, aus Lund am 24. Juli.

Prof. J. L. Ekman in Stockholm hat (Wetenskaps Akademiets Handlingar 1870) die Beschaffenheit des Meerwassers an der Küste von Bohuslän zum Gegenstande einer äusserst sorgfältigen Untersuchung gemacht. Es wurden vier Proben mit gleichförmig zunehmendem spec. Gewicht, von dem niedrigsten zu dem höchsten gefundenen, ausgewählt, und einerseits zur Correction der spec. Gewichtsbestimmung auf ihre Volumvermehrung bei verschiedenen Temperaturen genau untersucht, andererseits chemisch analysirt. Der gefundene Salzgehalt, bei überall fast gleicher Zusammensetzung des Gelösten, war dem spec. Gewicht sehr genau proportional. Es liess sich also für die ganze Menge der übrigen Proben (etwa 140 Stück von 20 verschiedenen Localitäten bei verschiedener Meerestiefe von 0—600 Fuss) nur das spec. Gewicht bestimmen, und durch einfache Berechnung daraus der Salzgehalt herleiten. War das spec. Gewicht mit Beihülfe von besonders berechneten Correctionstabellen bestimmt, so hatte man nur die vier Decimalziffern mit der Zahl 0.013 zu multipliciren, um den Salzgehalt annähernd richtig auf $\frac{1}{100}$ pCt. zu erhalten (z. B. spec. Gew. bei 15° 1,0166 giebt Salzgehalt zu 2,16). Diese Methode ist einfacher und giebt genauere Resultate als die von A. Ekman (Pogg. Ann. 101. 577) vorgeschlagene.

Es hat sich nun hieraus das interessante Resultat ergeben, dass der Salzgehalt an der Westküste Schwedens in höherem Grade wechselt, als für irgend ein anderes Meeresbassin bekannt ist, wenn er auch andererseits in grösseren Tiefen sich constant zeigt, und so ziemlich derselbe, wie in den grossen Weltmeeren ist. In der Lage dieser Küstenstrecke zwischen zwei Wassergebieten so verschiedenen Salzgehaltes wie der Nord- und Ostsee, neben dem Einflusse der verschiedenen Wassertiefen und Strömungen, wird ohne Frage mit vollem Recht die Ursache dieses Verhaltens gesucht. In Rücksicht hierauf lässt sich das fragliche Meer in zwei Abschnitte, etwa durch eine Linie von Skagen nach Marstrand, theilen, d. h. in Skagerack, wo die Nordsee frei hereinströmt, und Kattigat, wo der südliche Strom aus der Ostsee vorherrscht. In jenem nördlichen Theile ist der Salzgehalt an der Oberfläche im Mittel unter 2 pCt., das Wasser von 2,5 pCt. ist zu 60 Fuss, dasjenige von 3 pCt. zu 90 Fuss Tiefe untergedrückt. Im nämlichen Theile ist der Salzgehalt an der Oberfläche 2,5 pCt. Wo er an der Nord- und Südgrenze durch das Wasser der grossen Flüsse verringert wird, findet sich schon in 12 Fuss Tiefe dieser Gehalt von 2,5 wieder; bei 60 Fuss trifft man überall, öfters schon bei 25—30 Fuss 3 pCt. Bei 90 Fuss ist der Salzgehalt unver-

änderlich 3,35 pCt. und steigt darnach sehr langsam, so dass er erst bei 600 Fuss Tiefe 3,5 pCt. erreicht. Auch in den engen Meerbusen zeigt sich derselbe Einfluss der Tiefe, z. B. in „Gullmarfjorden“, wo sich doch der grösste Strom Bohusläns (Qvistrum) eingiesst, war der Salzgehalt $1\frac{1}{2}$ Meile vor der Mündung in 300 Fuss Tiefe 3,46 pCt., im offenen Meere an den Kosterinseln bei derselben Tiefe auch 3,46, bei 600 Fuss Tiefe 3,501 pCt.

Nach Forckhammer ist der mittlere Salzgehalt der Weltmeere 3,44 pCt.; im Atlantischen Ocean, von dem Aequator bis zu 55—60°, an der Oberfläche 3,606, in Tiefen von 500—10,000 Fuss 3,578 pCt.

In einer sehr umfassenden Abhandlung (Sv. Läkarsällskapets Handl.) sucht Prof. A. Almén in Upsala die Frage zu beantworten: Wie soll die Güte eines Trinkwassers vom Sanitätsstandpunkte aus beurtheilt werden?

Nach sorgfältiger Prüfung der verschiedenen, bei Wasserbestimmungen angewandten Methoden, sind 80 verschiedene Wasser, Quellen-, Brunnen-, Fluss-, See- und nebenbei auch Meerwasser analysirt worden, und daraus als allgemeines Resultat der Schluss gezogen, dass nur die Zerstörung der organischen Stoffe durch Kaliumpermanganat zum fraglichen Zwecke eine genügend einfache und sichere Methode abgibt. Die Menge der festen Bestandtheile und zwar besonders die s. g. Härte des Wassers entscheiden nicht über die Anwendbarkeit zum Trinken.

In Bezug auf die Chamäleonmethode wird besonders hervorgehoben, dass die organischen Substanzen vollständig zerstört werden müssen, was in keiner Weise durch das früher angewandte Verfahren beim Erhitzen auf 60°, sogar nicht nach der Methode von W. Kubel (Anleitung zur Untersuchung von Wasser 1866) beim 5 Minuten längen Kochen erreicht wird. 1 Liter Wasser (oder wenn organische Stoffe in grösserer Menge vorhanden sind, $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ Liter mit destillirtem Wasser vermischt, bis das Ganze 1 Liter wird, wird mit titrierter Chamäleonlösung stark roth gefärbt und 5 Minuten gekocht, darauf wird noch mehr Chamäleonlösung zugesetzt, weitere 5 Minuten gekocht und nach Entfärben mit Oxalsäure dasselbe Verfahren noch einmal wiederholt. Uebrigens kann man durch Multipliciren der verbrauchten Sauerstoffmenge mit 20 den Gehalt an organischer Materie berechnen, aber freilich nur ganz relativ. Noch weniger giebt der Glühverlust die organischen Substanzen annähernd richtig an.

Es wird nun schliesslich Folgendes als allgemeine Regel gegeben: Ein Trinkwasser muss, um gut zu sein, bei vollständiger Oxydation höchstens 0,30 pCt. (100,000 Theile), um anwendbar zu sein, höchstens 0,60 pCt. Sauerstoff verbrauchen.

Als das beste von den untersuchten Wassern wurde das von der

berühmten Eriksquelle in Upsala geschätzt, mit Sauerstoffverbrauch von 0,036 bei 28,92 pCt. festem Bestandtheile.

Bemerkenswerth ist die Reinheit des Wassers in den grösseren Seen und Flüssen Schwedens. So enthält der Wenern-See von festen Bestandtheilen nur 3,62 pCt., der Wetteren-See 5,17, Klar-elfven-See 3,66, Dal-elfven-See 5,16 pCt., während z. B. der Züricher See 14, Genfer See 15, die Elbe 13, der Rhein 16–29 pCt. enthalten soll. Ausser Regen- und Schneewasser (1,33 und 0,70 pCt.) wurden nur Gletscherwasser von Spitzbergen reiner befunden (1,92 und 3,40).

Merkwürdig ist auch besonders das Wetterenwasser wegen seiner für ein Seewasser allerdings ungewöhnlichen Freiheit von organischen Materien, nämlich Sauerstoffverbrauch 0,129 pCt., während z. B. Wasser von frisch gefallenem Schnee 0,131 pCt. verbrauchte.

In der Zeitschrift Hygiea (1871) theilt N. P. Hamberg Beobachtungen mit über die Carbolsäure. Derselbe war nämlich in den Stand gesetzt, von der Fabrik F. C. Calvert's in Bradford bei Manchester die Säure chemisch rein zu erhalten und durch sorgfältig angestellte Versuche dieselbe mit der gewöhnlich im Handel vorkommenden zu vergleichen.

Die reine Carbolsäure (Calvert's Acid. carbol. No. 1) bildet eine krystallinische Masse von farblosen, nadelförmigen Krystallen. Geruch kampferartig, an Steinkohlentheer nicht erinnernd. Spec. Gew. 1,066. Schmilzt bei 40–41°, erstarrt bei 39°, kocht bei 180–180,5°. Löst sich bei 16–17° in 15 Th. Wasser, ebenso bei 40° in 2 Vol. Ammoniak von 0,96 spec. Gewicht zu einer klaren Lösung, die doch bei 17–18° milchig wird. Hielt sich (ohne noch bei 37° zu schmelzen) in geschmolzenem Zustande im Becherglas, mit einem Uhrglase bedeckt, 14 Tage und mehr, fast ganz unverändert.

Die unter dem Namen „Acid. carbol. chryst. medic. purissimum“, s. g. reine Säuren der Fabriken, in platten Flaschen aufbewahrt, mit dem Namen der Fabrikanten im Glase eingedrückt, war dem Aeusseren nach auch ganz hübsch und farblos, aber von unangenehmem Geruch; fängt bei 26° zu schmelzen an und ist bei 34–35° vollständig flüssig. Bei der Destillation ging bei 176° eine farblose, leicht flüssige, übelriechende, bei 18–19° nicht erstarrende Flüssigkeit über (wenige pCt.); das bei 180–183° Uebergehende erstarrte sogleich, das bei 189–191° blieb flüssig, je nach dem zunehmenden Gehalt von Kresol und anderen Homologen. Die Verunreinigungen warden zu etwa 20 pCt. geschätzt.

1 Theil löst sich nicht klar in 20 Theilen Wasser, auch nicht in 2 Vol. Ammoniak (von 0,96). In oben erwähneter Weise der Luft ausgesetzt, war die Säure nach 14 Tagen hellflüssig und der Schmelzpunkt von 34 zu 26–28° gesunken.

Ein Krankheitsfall von vermutheter Carbolsäurevergiftung her-

rührend, hatte zunächst diese Untersuchung veranlasst. Es wurden auch Versuche angestellt, um die bis jetzt wenig bekannten Wirkungen der Carbonsäure und ihrer Verunreinigungen auf den Organismus etwas genauer zu studiren.

Von reiner Säure wurden einem kleinen Hunde 0,5, 1, 2--3 Grm. nach einigen Tagen Zwischenzeit, mit Oel ohne Mehl und Wasser gemischt, eingegeben. Es wurden keine Abweichungen vom Normalen bemerkt.

Mit dem, für Kresol gewonnenen, bei höherer Temperatur erhaltenen Destillat, gaben ähnliche Versuche dieselben Resultate.

Von roher Carbonsäure mit 50 pCt. kresolhaltiger Säure und 50 pCt. Theeräther wurden einem mittelgrossen Hunde 3 Grm. gegeben. Nach einer Stunde traten Muskelzuckungen in Augenbraunen, Lippen und Extremitäten, endlich Lähmheit in den letzteren ein. Nach einigen Stunden schien doch das Thier wieder gesund.

Von dem unter 176° erhaltenen flüssigen Destillate brachten 2 Grm. dieselben Wirkungen, aber schon nach wenigen Minuten, hervor.

Es scheint also dieser flüchtigere, übelriechende Theil die namhaft schädlichen Wirkungen auf den Organismus auszuüben.

Jedenfalls ist für medicinische Zwecke die Reinheit der Säure von grosser Wichtigkeit.

A. W. Cronander liefert (Oefvers. af Vet. Akademiets Forh. 1870) „Beiträge zur Kenntniss der Constitution des Phosphoroxychlorids und ähnlicher Oxychloride“. Gegen die jetzt gewöhnliche Ansicht sucht er zu beweisen, der genannte Körper sei nicht PO^2Cl^3 ($POCl^3$), sondern $(2PO^5)3PCl^5$, d. h. wie es Berzelius annahm, durch Paarung des Superchlorids mit der Säure, nicht durch Substitution entstanden. Es werden folgende Gründe angeführt:

1) Das Oxychlorid mit Silberacetat behandelt giebt (nach Béchamps und Pierre) nicht c-, sondern a- PO^5 . PO^2Cl^3 , kann also nicht das Chlorid von c PO^5 , d. h. von $(PO^2)O^3$ sein.

2) PO^5 mit PCl^5 erhitzt giebt, wie es Schiff gegen Persoz und Block richtig angab, das Oxy- (oder eher Aci-) chlorid. Es sollte also nach der Formel

$$2(PO^2 \cdot O^3) + 3(PCl^2 \cdot Cl^3) = 2(PO^2 \cdot Cl^3) + 3(PO^2 \cdot Cl^3)$$

extraradicaler Sauerstoff der Säure intraradicales Chlor des PCl^5 ersetzen, was kaum annehmbar wäre. Ausserdem giebt PO^5 mit Wasser Metasäure, kann also nicht PO^2 enthalten.

3) Das Superchlorür PCl^5 über PO^5 bei starker Rothglühhitze geleitet, gab unter Abscheidung von rothem Phosphor ein Product, worin auch das Acichlorid einzugehen schien. Diese Entstehungsweise soll sehr entschieden gegen die Formel $POCl^3$ sprechen. Tauscht PO^5 mit PCl^5 seinen Sauerstoff gegen Chlor aus, so giebt's

keinen Grund, warum nicht PCl^3 es thun solle: nach der Formel: $\text{PO}^3 \cdot \text{O}^3 + \text{PCl}^3 = \text{PO}^2 \cdot \text{Cl}^3 + \text{PO}^3$. Viel einfacher nach der andern Ansicht: PCl^3 zerfällt, unter Mitwirkung von PO^5 , in P und PCl^5 , das sich mit PO^5 zum Acichlorid vereinigt.

4) Die Zersetzung von PCl^5 mit wenig Wasser. Die zunächst entstehende PO^5 vereinigt sich mit dem unzersetzten.

5) Die Zusammensetzung und Eigenschaften der Doppelchloride des Acichlorids.

a) Die Zinnchloridverbindung von Casselman: $\text{PO}^3 \cdot \text{Cl}^3 + \text{SnCl}^2$ (Ann. 83. 257) wird $(2\text{PO}^5) 3\text{PCl}^5 + 6\text{SnCl}^2$ geschrieben. Jene Formel fordert 20,82, diese 22,89 pCt. Zinn, gefunden 21,77 pCt. Die Darstellung macht aber einen Ueberschuss von PCl^5 wahrscheinlicher.

Diese Acichloridverbindung wird auch erhalten, wenn die Chloridverbindung Casselmans $\text{PCl}^5 + 2\text{SnCl}^2$, worin nach der Formel des Verf. P und Sn dieselbe Relation zeigen, mit PO^5 behandelt wird, was sich also durch einfache Addition erklären lässt.

b) Auch für die übrigen von Casselmann und Weber (Ann. 125. 78) dargestellten Verbindungen giebt Verfasser veränderte Formeln, nämlich statt: $\text{PO}^3 \cdot \text{Cl}^3$ mit $\text{Al}^3 \cdot \text{Cl}^3$, SbCl^3 , 2MgCl und 2TiCl^2 , das gemeinschaftliche $(2\text{PO}^5) 3\text{PCl}^5$ mit $6\text{Al}^3 \cdot \text{Cl}^3$, 6SbCl^3 , 9MgCl und 9TiCl^2 .

Die Ergebnisse der Analysen lassen auch hier mit ziemlich demselben Recht beiden Formeln Raum.

6) PCl^5 mit Sauerstoff geglüht, giebt das Acichlorid, PO^5 und Chlor (Baudimont, compt. rend. 51, S. 823). Es wird erklärt nach der Formel: $\text{PCl}^5 + \text{O}^5 = \text{PO}^5 + \text{Cl}^5$, worauf sich die Säure mit PCl^5 verbindet.

7) PS^5 giebt nach Carius (Ann. 106, S. 826) mit dem Oxychloride Sulfochlorid und Säure. Nach der Formel: $(2\text{PO}^5) 3\text{PCl}^5 + 2\text{PS}^5 = 2\text{PO}^5 + 5\text{PCl}^3\text{S}^2$ wäre die Reaction eine einfache Freimachung von PO^5 durch PS^5 . Wenn nach der Formel: $5(\text{PO}^3 \cdot \text{Cl}^3) + 2\text{PS}^5 = 5(\text{PS}^2 \cdot \text{Cl}^3) + 2\text{PO}^5$ Sauerstoff des Radicales gegen Schwefel vertauscht wird, warum denn nicht ebensowohl gegen Chlorvertauschung?

8) In ähnlicher Weise muss z. B. das Selenoxychlorid (SeO^2) SeCl^2 statt $\text{SeO} \cdot \text{Cl}$ geschrieben werden, weil es aus SeCl^2 mit SeO^2 oder mit wenig Wasser entsteht. Ebenso das Wolframoxychlorid aus demselben Grunde $(2\text{WO}^3) \text{WCl}^3$ statt $\text{WO}^2 \cdot \text{Cl}$. Hierzu kommt noch die Existenz des Oxychlorides $\text{WO} \cdot \text{Cl}^2$. Nimmt man in jenem WO^2 als Radical an, so müsste man dieses $(\text{W}_{\text{Cl}}^{\text{O}}) \cdot \text{Cl}$ schreiben. Die Zusammensetzung der Molybdenoxychloride; $\text{MoCl}^3 + 2\text{MoO}^3$ und

$\text{MoCl}^3 + \text{MoO}^3$ spricht auch sehr entschieden gegen die Annahme eines sauerstoffhaltigen Radicales MoO^2 .

Dass die Superchlorüre und Chloride leicht Chlor gegen Sauerstoff austauschen und zwar eben den Theil, der dem Radicale zugehören sollte ($\text{SeCl} \cdot \text{Cl} + \text{HO} = \text{SeO} \cdot \text{Cl} + \text{HCl}$); dass sie sich direkt mit der Säure zum Oxychloride vereinigen, und spezfell die Zusammenaetzung der W- und Mo-oxychloride, würden also die Hauptgründe sein, derentwegen die älteren Formeln der Oxychloride den neueren vorgezogen werden müssen.

Ich möchte hierzu von meinem Standpunkte aus einige kurze Bemerkungen machen.

Ich habe es meinerseits nie versäumt, die hohe Bedeutung der von Berzelius festgestellten allgemeinen Principien, wie z. B. der hier fraglichen Radical- und Paarungsbegriffe, hervorzubeben. Aber ich habe nicht umhin können, sie immer im Lichte der neueren Forschung, welche überall die Gesetzmässigkeit nur noch höher schätzt und schätzen muss, zu sehen.

Gepaart sind mir also, derselben gemäss, diejenigen Körper, worin mehratomig wirkende Atome an einander gebunden als gemeinschaftliches Ganze wirken, z. B. wenn sich Pt mit P zu basisch wirkenden Complexen vereinigt. Ganz anderer Art wären die in Rede stehenden Oxychloride, wenn wir sie, bei der älteren Schreibweise, gepaart nennen wollen. Es wird hier einfach die Frage sein: Müssen wir diese Körper zu denjenigen, immer seltneren Ausnahmen zählen, wo es noch keine Möglichkeit giebt, die Art der Bindung atomistisch zu erklären?

Nur wenn man, wie es der Verf. noch zu thun scheint, auch die Verbindungen der Radicale als molekulare Zusammenlagerungen annimmt, kann man in den Beziehungen derselben zu den daran gebundenen Substanzen den Grund zu der Berechtigung der einfachen und atomistisch leicht zu verstehenden, ausserdem auch den Volumgesetzen entsprechenden Formeln POCl^3 , WO^2Cl^2 u. s. w. finden; zu zweifeln ist aber in keiner Weise daran, wenn man, wie ich es gethan habe, auch den Begriff der Radicale unseren jetzigen Kenntnissen anzupassen sucht.

Wir nehmen, meiner Ansicht nach, die Radicale noch als thatsächlich gegeben an, aber nur insofern, dass uns die Erfahrung unzweideutig zeigt, dass z. B. in einem Sauerstoffcomplexe in Bezug auf die chemische Wirkungsart des Ganzen je nach der besonderen Natur des Elementes die Sauerstoffatome in verschiedener Weise gebunden sind; z. B., wenn wir die Anhydride N^2O^5 , P^2O^5 , As^2O^5 rationell schreiben wollen, bietet sich von selbst die Formel: $\text{NO}^2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}^2$, $\text{PO}^2 \cdot \text{O} \cdot \text{PO}^2$ u. s. w. an. Aber als Radicalformel ist diese Formel an sich ziemlich werthlos, weil wir thatsächlich nichts darüber wissen, wie sich in den Anhydriden die Atome binden. Mit Wasser

entsteht aber aus N^2O^5 nur das Hydrat von NO^2 ; von P^2O^5 zunächst $PO^2 \cdot O \cdot H$, schliesslich das allein beständige $PO \cdot O^2 \cdot H^2$; von As^2O^5 nur das der letzteren Formel entsprechende. Wir sagen demnach, weil es ausserdem ganze Reihen von Verbindungen desselben Baues giebt: NO^2 ist das Radical der Salpetersäure, in der Phosphorsäure wirkt dagegen PO normal als Radical, während PO^2 von untergeordneter Bedeutung ist u. s. w. In PCl^5 von einem besonderen Radicale zu sprechen, ist durch nichts veranlasst, gleichwie es überhaupt keinen Grund giebt, dem Chlor dieselbe Bedeutung als Radicalbilder anzurechnen wie dem Sauerstoff. Ist aber dem so, kann es uns in keiner Weise auffallen scheinen, dass P^2O^5 , mag das Anhydrid aus P und O oder aus $POCl^2$ entstanden sein, mit Wasser ebensowohl a- wie c-Phosphorsäure geben kann (1. 2. 3.), oder dass PCl^5 leicht in $POCl^2$ übergeht (2. 4. 6.). Die Formel: $P^2O^5 + 3 PCl^5 = 5 POCl^2$ (2) bietet kaum was Bemerkenswerthes; auch die Formel: $P^2O^5 + 5 PCl^5 = 5 POCl^2 + P^2$ könnte einen genügenden Ausdruck geben für die nur bei starker Glühhitze vor sich gehende Zersetzung des Phosphorchlorüres (3).

Bei anderen Elementen macht sich die Bedeutung des Radicales weniger entschieden geltend. Bei Kenntniss der wechselnden Sättigungscapacität der Wolfram- und Molybdän-Säure kann es kein Wunder nehmen, dass neben WO^2Cl^2 auch $WOCl^4$, neben MoO^2Cl^2 auch eine Verbindung wie $\begin{matrix} Mo & O & OCl^3 \\ & O & OCl^3 \end{matrix}$ u. s. w. existiren könne. Uebrigens bin ich der Letzte zu behaupten, dass wir mit den vielen eigenthümlichen Oxychloriden des Molybdäns noch völlig im Reinen sind. Es möchten wenige Untersuchungen mit so besonderen Schwierigkeiten verknüpft sein, wie die über das Verhalten dieses Metalles zum gleichzeitig wirkenden Chlor und Sauerstoff.

Das einzige, was sich nach der atomistischen Auffassung noch schwierig erklären lässt, ist die unter 5a) erwähnte Ueberführung der Zinnchloridverbindung des PCl^5 zu derjenigen des Oxychlorides durch directe Einwirkung von P^2O^5 . Die molekularen Formeln des Verf. bieten hier ganz besondere Vortheile. Vielleicht sind doch die tatsächlichen Verhältnisse noch nicht ganz endgültig festgestellt. Jedenfalls ist die Zusammensetzung der Körper noch unsicher.

Ich bemerke schliesslich nur, dass Berzelius allerdings seine Formeln molekular schrieb, aber, was wohl zu beachten, nur deshalb, weil man noch nicht einsehen konnte, wie sich die Atome bei der Zusammenschliessung umlagern (Ch. d. 7c). Es fehlt übrigens bei den fraglichen Paarungsformeln an der Hauptbedingung für die wahrhaft gepaarten Körper. $2PO^2 \cdot 3PCl^5$ ist nicht wie z. B. $C^2O^2 \cdot C^2Cl^2$ eine gepaarte Säure, nicht chemisch thätige Phosphorsäure mit unwirksamem Paarling.

222. Ad. Lieben, aus Turin am 4. Juli.

Aus einem Bericht über die Thätigkeit der Akademie der Wissenschaften zu Neapel, der in der Sitzung vom 8. Januar 1871 gelesen wurde und über den in der Gazz. chimica ital. 1871 S. 210 berichtet wird, hebe ich hervor, dass De Luca gefunden hat, dass bei den Pinusarten die Blätter und die Rinde relativ besonders reich an mineralischen Bestandtheilen sind. Die qualitative Natur der Asche ist auch bei derselben Pinusart, je nach der Bodenbeschaffenheit, sehr verschieden. Derselbe Forscher hat die Anwesenheit von Mannit und Chlorophyll in dem Oel noch nicht ganz reifer Oliven nachgewiesen.

Hr. Albinì hat frische Feigen der Analyse unterworfen und den Gehalt an Wasser, unkrystallisirbarem Zucker, Fett, Proteinsubstanzen etc. bestimmt; auch hat er aus Feigensaft durch Gährung Wein und Alkohol erhalten.

Hr. Palmeri, Gazz. chim. ital. S. 211, hat unter den Sublimationsproducten auf dem Vesuv schwefelsaures Zink gefunden.

Hr. S. De Luca daselbst, S. 211, hat Analysen von Bodenarten; sowie Analysen und Dichtebestimmungen von wahren und falschen Coprolithen verschiedener Fundorte mitgetheilt.

Hr. M. Mercadante, daselbst S. 248, hat gefunden, dass Citronensäure mit Bromwasserstoffsäure gekocht Aconitsäure liefert, die er durch Umwandlung in ihren Aether von der unverändert gebliebenen Citronensäure trennte. Der Aether der Aconitsäure siedet bei 275°. Crasso giebt als Siedepunkt 236° an, doch hat der Verfasser bei Wiederholung von Crasso's Versuchen eine mit der obigen identische Substanz, die bei 270—275° siedet, erhalten. Er vermuthet daher, dass Crasso Itaconsäureäther, vielleicht gemengt mit Aconitsäureäther, in Händen hatte. Uebrigens hat schon früher Dessaigne die Entstehung von Aconitsäure aus Citronensäure bei langem Kochen mit Salzsäure beobachtet.

Hr. G. Bizio, daselbst S. 322, theilt die Analysen einiger Mineralwässer aus dem Venitianischen mit, welche einer von dem R. Istituto Veneto delle Scienze veranlassten umfassenden Untersuchung sämtlicher Mineralwässer Venetiens entnommen sind. Diese, sowie die vorhergegangenen und die noch folgenden weiteren, auf denselben Gegenstand bezüglichen Arbeiten erscheinen in dem „Atti delle R. Istituto Veneto delle Scienze.“

Hr. F. Sestini, daselbst S. 323, theilt Beobachtungen über das Absorptionsvermögen des rothen Phosphors mit, das er mit dem der Koble vergleicht. Der hauptsächlich aus rothem Phosphor bestehende Rückstand, der bei der Darstellung des Jodäthyls erhalten wird, hält auch, nachdem er durch achtmal wiederholtes Kochen mit Aether von gewöhnlichem Phosphor befreit ist, noch hartnäckig Jod zurück, das er an heisse Kalilauge abgiebt. Der Verfasser hat in einem solchen,

zuerst mit Wasser, dann mit siedendem Aether behandelten Phosphorrückstand 3,369 pCt. Jod gefunden. Durch Jod gefärbter Schwefelkohlenstoff wird durch Schütteln mit rothem Phosphor entfärbt. Wendet man oben zur Beseitigung des gewöhnlichen Phosphors aus dem rothen Phosphorrückstand statt Aethers Schwefelkohlenstoff an, so hält der rothe Phosphor etwas Schwefel oder eine Schwefelverbindung zurück, was der Verfasser einer beginnenden Zersetzung des siedenden Schwefelkohlenstoffs durch den Phosphor zuschreibt.

Wenn man eine ätherische Lösung von Anilinroth mit rothem Phosphor schüttelt, so wird dieselbe entfärbt, doch lässt sich der Farbstoff durch Alkohol wieder dem Phosphor entziehen. Der Verfasser erinnert endlich an die Analyse Personne's, dass rother Phosphor an feuchter Luft leicht sauer wird, und an die Beobachtung Guerri's, dass derselbe Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und sich in phosphorige und Metaphosphorsäure verwandelt, sowie dass er durch verdünnte Salpetersäure oder durch Chlor in Metaphosphorsäure verwandelt wird.

Hr. G. A. Barbaglia, daselbst S. 386 (ausführlich in dem Rendiconti del R. Istituto Lombardo 1871, IV. S. 229), beschreibt ein Verfahren zur Gewinnung des bisher wenig bekannten Buxins. Die Blätter und grünen Zweige des *Buxus sempervirens* werden mit Schwefelsäure ausgezogen, die saure Lösung mit kohlensaurem Natron oder Kalk in Ueberschuss gefällt und der wohl gewaschene und getrocknete Niederschlag mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nachdem man den Alkohol abdestillirt hat, wird der Rückstand wieder mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und nach Boldassere Pavia das Parabuxin entfernt. Das Buxinsulfat wird dann bei 40–50° durch überschüssiges kohlensaures Natron zersetzt und der wohl gewaschene Niederschlag in Wasser suspendirt, während man Kohlensäure durchleitet, wodurch er gelöst wird. Wenn man die erhaltene Lösung kocht, so schlägt sich ein Harz nieder, während kohlensaures Buxin in Lösung bleibt. Durch Ammoniak wird das Buxin vollkommen weiss daraus gefällt.

Hr. S. De Luca, daselbst S. 387, theilt die Analyse eines Alauns mit, der aus dem Mineralwasser der Solfatara von Pozzuoli bei Neapel bei ruhigem Verdunsten auskrystallisirt ist. Derselbe Verfasser macht Mittheilung einer Reihe von Beobachtungen über 188 Bohnenarten, die in Italien cultivirt werden und die er mit Rücksicht auf Volum, spec. Gewicht, Wasser- und Aschengehalt u. s. w. untersucht hat.

In Fortsetzung meiner mit Rossi gemeinsam ausgeführten Arbeiten über normale Alkohole und Säuren haben wir auch noch die normale Butylschwefelsäure, den normalen Butyläther (Butyloxyd), das kohlen-saure Butyl, das Tributylamin, ferner den normalen Valeriansäureäther dargestellt und untersucht. Auch haben wir zur besseren Vergleichung der normalen mit der gewöhnlichen (aus gewöhnlichem Cyanamyl dargestellten) Capronsäure, deren Siedepunkte verhältnissmässig nicht weit

von einander abstehen, die beiden isomeren Capronsäureäther dargestellt, ferner die Calcium- und Bariumsalze der beiden Säuren einer genaueren Untersuchung unterworfen. Diese bereits beendeten Arbeiten werden nächstens in den Annalen der Chemie und Pharmacie erscheinen.

Hr. Barone hat in meinem Laboratorium festgestellt, dass dem Gährungsbuttersauren Kalk, gleichviel ob er in der Kälte oder in der Wärme umkrystallisirt ist, die Formel $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ zukommt und dass die durch Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Krystalle von gewöhnlichem valeriansaurem Kalk 3 Moleküle Krystallwasser enthalten.

Aus anderen Untersuchungen, die mich im Laufe des Jahres beschäftigt haben, will ich noch erwähnen, dass gewöhnliches Valeral mit kohlsaurem Kali eine Verbindung eingeht, ferner dass reiner Aether für sich oder in Berührung mit festem Kali, geschmolzenem Kaliumcarbonat, Kalk oder Natrium aufbewahrt, völlig unverändert bleibt, dass er aber allmählig eine (durch meine Jodoformreaction nachweisbare) Veränderung erleidet, wenn er bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von Wasser, geschmolzenem Chlorcalcium, geschmolzenem Chlornatrium oder wasserfreiem Kupfersulfat ausgesetzt ist.

Berichtigungen.

In No. 11, Tabelle I, anstatt:

Electronegative Reihen	{	—	—	—	Cu 63,3
		—	Mg 24	—	Zn 65
		—	—	—	In 75,5
8. Gr. Lithiumgruppe.					
Intermediäre Reihe . .		Li 7	—	Ca 40	—
		—	Na 23	K 39	—

lies:

6. Gr. Lithiumgruppe.					
Electronegative Reihe		—	—	—	Cu 63,3
		—	Mg 24	—	Zn 65
Intermediäre Reihen	{	—	—	—	In 75,5
		Li 7	—	Ca 40	—
Electropositive Reihe		—	Na 23	K 39	—

In No. 11 Seite 601 Zeile 14 u. 23 lies: Oxalursäure statt Oxalsäure.

Sitzung vom 9. October 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Der Präsident begrüsst die auswärtigen Mitglieder, die zahlreich in der Versammlung vertreten sind, die HH. Prof. von Fehling aus Stuttgart, Prof. Schultze aus Rostock, Prof. Buchner aus München, Prof. Gräbe aus Königberg, Dr. Carstanjen aus Leipzig, Prof. Hübner aus Göttingen und den Hrn. Prof. Falk aus Marburg, welcher als Gast der Sitzung beiwohnt.

Nach Genehmigung des Protocolls der Sitzung vom 24. Juli werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied:

Hr. O. Küchenmeister, Berlin.

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

R. S. Tjaden Moddermann, Professor, Groningen,

A. P. S. Stuart, Professor, Urbana (U. S., A.)

Für die Bibliothek ist eingegangen:

1. Von E. von Gorup-Besanez. Dessen Lehrbuch der anorgan. Chemie. 4. Aufl. 2. u. 3. Liefg.
 2. Von Demselben. Dessen Anleitung zur zoochemischen Analyse. 3. Aufl. zweite Liefg.
 3. Dr. A. Burgemeister. Das Glycerin. Gekrönte Denkschrift. Geschenk der Nicolai'schen Verlagsbuchhdlg.
 4. H. E. Benrath. Beiträge zur Chemie des Glases. Geschenk des Hrn. Verfassers.
 5. Von James Dewar, verschiedene Abhandlungen:
 - I. *On the atomic volume of solid substances.*
 - II. *On inverted sugar.*
 - III. *On cystine.*
 - IV. *On the oxydation products of picoline.*Geschenke des Hrn. Verfassers.
-

Mittheilungen.

223. Alex. Naumann: Ueber die Berechnung der Zersetzungswärme nach der Formel $r = u A T \frac{dp}{dt}$.

(Eingegangen am 6. August; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die Formel der mechanischen Wärmetheorie*) $r = u A T \frac{dp}{dt}$ bringt die durch Temperaturänderung bedingte Aenderung der Dampfspannung in Zusammenhang mit der latenten Verdampfungswärme. Hierin bedeutet r die latente oder gebundene Wärme des Dampfs, A den Wärmewerth der Arbeitseinheit, T die absolute Temperatur, p den Druck und t die Temperatur des gesättigten Dampfs, u die Volumzunahme der Gewichtseinheit beim Uebergang in den gesättigten Dampf.

Wie Budde**) nachgewiesen hat, ist diese Formel nur anwendbar, wenn bei einer Anordnungsänderung eine Aenderung der in dem Körper als lebendige Kraft seiner Bestandtheile enthaltenen Wärmemenge, seines s. g. wahren Wärmeinhalts ausgeschlossen ist.

Diese beschränkte Anwendbarkeit obiger Gleichung giebt auch Horstmann***) zu, indem er einer elementaren Ableitung des ihr entsprechenden Ausdrucks $Q = A T \frac{dp}{dt} dv$ die Bemerkung zufügt: „ Q ist dann die Wärmemenge, welche bei der Zustandsänderung in Arbeit verwandelt wird. Es stellt aber zugleich die gesammte Wärmemenge dar, welche überhaupt aufgenommen worden, wenn unserer Voraussetzung gemäss die in dem Körper enthaltene lebendige Kraft der Wärmebewegung sich bei der Zustandsänderung verändert hat.“

Trotzdem trägt Horstmann†) kein Bedenken, in ausgedehnter Weise von dieser Formel für chemische Vorgänge Gebrauch zu machen, ohne das Zutreffen dieser Voraussetzung nachzuweisen und zudem unter Verhältnissen, welche schon an sich die Unzulässigkeit derselben aufdrängen. Es findet nämlich bei allen Zersetzungserscheinungen, für welche Horstmann aus der Aenderung der Dissociationsspannung mit der Temperatur nach obiger Gleichung die Zersetzungswärme be-

*) Vergl. z. B. Zeuner, mechanische Wärmetheorie 1866, S. 274, wo sich auch eine nähere Besprechung des Antheils der verschiedenen Forscher an der Entwicklung dieser in der angegebenen Form zuerst von Clausius (Pogg. Ann. 1850, LXXIX, 508; Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie I, 58) aufgestellten Gleichung findet.

**) Pogg. Ann. 1870, CXXI, 426.

***) Ann. Chem. Pharm. 1870, Suppl. VIII, 121.

†) Ebendasselbst 124 bis 130.

rechnet hat, eine Aenderung und zwar eine Vermehrung der Zahl der Moleküle statt.

Nun hat mich eine nähere Betrachtung der specifischen Wärmen der Gase früher*) zu Ergebnissen geführt, welche die Abhängigkeit des wahren Wärmeinhalts einer Summe von Atomen von der Anzahl der aus ihnen gebildeten Moleküle als allgemeineres Resultat in sich schliessen.

Zwar versuchte Horstmann**) den Beweis, dass mein damaliges Verfahren der Zerlegung des wahren Wärmeinhalts in Molekularbewegungswärme und Atomenbewegungswärme „gar nicht zulässig“ sei. Demselben wurde aber daraufhin von Budde***) in eingehender Weise die Unrichtigkeit der mir entgegengehaltenen Betrachtungen erwiesen †).

Horstmann hätte hiernach folgerichtig die „scheinbare Ueberlegenheit der Naumann'schen Hypothese“, zu deren Gunsten es nach ihm spricht, „dass sich die aus der Beobachtung berechneten Werthe der spec. Wärme der Gase bei constantem Volum besser durch die Formel mit zwei Constanten $\gamma = \mu + na$ ausdrücken lassen als durch die andere $\gamma = na$ “ nunmehr als eine auch aus „theoretischen Gründen“ wirkliche Ueberlegenheit anerkennen und ferner sich den Satz: „Diesen Umstand vernachlässigt Naumann und dadurch gelangt er zu einem sonderbaren Resultat, welches, wenn richtig, allerdings für die Thermochemie von grosser Wichtigkeit wäre“, nachdem die Nichtigkeit dieses vermeintlichen Umstands sich ergeben hatte, ebenfalls in entsprechender Weise abändern müssen.

Besonders aber durfte man von Horstmann erwarten, dass er nunmehr, nachdem er Budde's Ausführungen und Ergebnisse stillschweigend hingenommen hatte, der Unzulässigkeit der seinen Berechnungen von Zersetzungswärmen zu Grunde liegenden Voraussetzung, der Wärmeinhalt sei unabhängig von der Anordnung derselben Bestandtheile, Rechnung tragen würde.

*) Ann. Chem. Pharm. 1867, CXLII, 265; auch Naumann, Thermochemie 1869, 40.

**) Diese Berichte 1869, 723.

***) Diese Berichte 1870, 726.

†) Ich selbst habe unterdess im Jahresbericht für Chemie f. 1869, 88, folgende Bemerkung beigefügt: „Mein Verfahren der Zerlegung der gesammten lebendigen Kraft in solche der Molekularbewegung und solche der Atomenbewegung sowie der specifischen Wärme bei constantem Volum in Molekularbewegungswärme und Atomenbewegungswärme findet seine Berechtigung in dem bekannten, in den Lehrbüchern der Mechanik bewiesenen Satze, dass die gesammte lebendige Kraft eines Systems gleich ist der lebendigen Kraft der Bewegung des Schwerpunkts, vermehrt um diejenige der relativen Bewegung gegen den Schwerpunkt. Indem nun Horstmann dieses Verfahren für „gar nicht zulässig“ erklärte, verstieß er gegen diesen Satz der Mechanik und musste der von ihm versuchte Beweis nothwendigerweise irrige Annahmen in sich schliessen, wenn er zu dem erstrebten Ziele führen sollte“.

Statt dessen fährt Horstmann*) ungestört fort, auf seine nach obiger Formel ausgeführten Berechnungen von Zersetzungswärmen für chemische und zumal mit einer Aenderung der Molekülzahl verbundene Vorgänge zu verweisen, als ob unterdess diese Leistung in ihren Grundlagen durchaus keine Eracbütterung erfahren hätte.

Sollte Horstmann wenigstens bezüglich des Salmiaks sich berufen auf die gemäss seinen Bestimmungen der Dampfspannung berechnete Verdampfungswärme im Vergleich mit der von Marignac beobachteten, so wäre dem gegenüber darauf hinzuweisen, dass, ganz abgesehen von der nicht grossen Sicherheit der Horstmann'schen Methode, Marignac**) nach einem sehr ungenauen Verfahren die latente Verdampfungswärme für 1 Gr. Salmiak zu 706 Wärmeinheiten fand „unter der grossen Wahrscheinlichkeit, dass der wirkliche Werth zwischen 617 und 818 begriffen sei“. Setzt man bei der Verdampfung des Salmiaks eine Verdoppelung der Molekülzahl durch Zerlegung des chemischen Moleküls voraus, so berechnet sich mit alleiniger Rücksicht hierauf für die Aenderung der Molekularbewegungswärme nach meinen***) dies bezüglich: en mit den oben erwähnten Betrachtungen über spezifische Wärme der Gase in Zusammenhang stehenden Entwicklungen eine Zahl, die auf die Gewichtseinheit reducirt noch weit innerhalb der Grenzen der möglichen Versuchsfehler Marignac's liegt. Die combinirten Versuche von Marignac und von Horstmann haben mithin für die experimentelle Entscheidung vorliegender Frage keinen Werth.

Jedenfalls liegt es nicht im Interesse einer auf sicherem Boden fortschreitenden Erkenntniss, wenn man die bestimmte und wesentliche Unterscheidung zwischen Molekülen und ihren Bestandtheilen verwischen muss, um die Allgemeingültigkeit eines Satzes aufrecht zu erhalten, besonders auch für solche Fälle, die gerade durch eine unzweifelhafte Anordnungsänderung der elementaren Atome zu einer anderen Anzahl von Molekülen sich auszeichnen. Es kann hier mit vollem Recht verlangt werden, dass nicht einfach von vornherein der Einfluss einer solchen Aenderung auf den wahren Wärmeinhalt verneint, sondern dass sein Nichtstatthaben besonders erwiesen werde.

Zu welchen Ungereimtheiten Horstmann kommen dürfte, wenn er die Consequenzen der willkürlichen Voraussetzung in besonderen Fällen ziehen würde, will ich nicht näher erörtern. Nur möchte ich beispielsweise fragen, ob bei der Umwandlung von dreiatomigem Ozon in zweiatomigen Sauerstoff Horstmann die jedenfalls auch ihm un-

*) Diese Berichte 1871, 635.

**) Jahresbericht für Chemie f. 1868, 72.

***) Ann. Chem. Pharm. 1868, Suppl. VI, 295; auch Naumann, Thermochemie 1869, 98; über den Einfluss der Aenderung der Molekülzahl auf die Wärmeentwicklung bei chemischen Vorgängen.

umgängliche Annahme einer Vermehrung der in der lebendigen Kraft der fortschreitenden Molekularbewegung sich darstellenden Wärme im Verhältniss von 2:3 in wunderbarer Weise auszugleichen wagt durch eine entsprechende Verminderung der lebendigen Kraft der Atome hinsichtlich ihrer auf den Molekülschwerpunkt bezogenen Bewegung, trotzdem im Sauerstoff 2 Sauerstoffatome Molekularstösse von gleicher lebendiger Kraft auszuhalten haben, wie sie sich im Ozon auf 3 Sauerstoffatome vertheilen?

Vorstehende Bemerkungen mögen wohl ausreichend darauf hinweisen, dass die seither von Horstmann nach der oben mitgetheilten Formel der mechanischen Wärmetheorie ausgeführten Berechnungen von Zersetzungswärmen wegen der Unzulässigkeit der zu Grunde liegenden Voraussetzung nicht nur unnütz sind, sondern auch bei Hin- nahme ohne nähere Prüfung zu bedenklichen Irrthümern führen.

Giessen, 4. September 1871.

224. Philipp Schreiner. Ueber das Melolonthin, einen neuen stickstoff- und schwefelhaltigen, krystallisirbaren Bestandtheil thierischer Organismen.

(Eingegangen am 10. August; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Der hier zu beschreibende Körper wurde neben Leucin, Sarkin, zweifelhaften Spuren von Xanthin und reichlichen Mengen von harnsauren Salzen und oxalsaurem Kalk in den Maikäfern (*Melolontha vulgaris*) aufgefunden.

Zur Darstellung dieser Körper wurde der wässerige Auszug der zerquetschten Thiere durch Aufkochen von Albuminaten befreit, colirt, hierauf filtrirt und das eingeeengte Filtrat mit Bleiessig gefällt. Aus dem Filtrat vom Bleiniederschlag wurde das überschüssige Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt, hierauf vom Schwefelblei abfiltrirt und auf ein kleines Volumen eingeeengt, wobei sich harnsaure Salze abschieden. Nach Entfernung der letzteren durch das Filter, schied die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz concentrirt, nach längerem Stehen Krystalle ab, welche unter dem Mikroskop neben den kugeligen Formen des Leucins wohlausgebildete, nadelförmige Krystalle erkennen liessen. Aus der Mutterlauge dieser Krystallisation schied sich nach mehreren Tagen noch eine zweite ähnliche ab. Beide Krystallisationen vereinigt wurden zuerst mit viel Alkohol von 80%, dann von 70% längere Zeit gekocht, wobei sich das Leucin löste und ein weisser, flockiger Körper ungelöst zurückblieb, der, unter dem Mikroskop gesehen, aus äusserst feinen kleinen Nadeln bestand. Aus dem 70procentigen Alkohol schieden sich schon während des Filtrirens weisse

Flocken aus von sehr feinen, ziemlich langen, mikroskopischen Nadeln. Die Lösung dieser letzteren Krystalle in heissem Wasser zeigte nach dem Erkalten und theilweisen Verdunsten des Lösungsmittels unter dem Mikroskop dieselben Formen — abgestumpfte rhombische Säulen mit zwei Endflächen — wie der aus Wasser umkrystallisirte, in Alkohol ungelöst gebliebene Körper, war also mit diesem identisch. In dem 70procentigen Alkohol hatte sich übrigens von diesem Körper nur eine sehr geringe Quantität gelöst.

Die anfänglich gehegte Vermuthung, der in Alkohol äusserst schwer lösliche Körper möge Tyrosin sein, fand in dem Verhalten desselben keine Bestätigung. Derselbe gab namentlich nicht die so empfindliche Piria'sche Tyrosinreaction. Eine nähere Untersuchung dieses Körpers erwies überdies neben Stickstoff auch einen beträchtlichen Schwefelgehalt desselben.

Die Krystalle des Körpers, durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak rein dargestellt, sind vollkommen farblos, prachtvoll seidenglänzend, geruch- und geschmacklos, hart, knirschen zwischen den Zähnen, lassen sich zu einem schweren Pulver zerreiben, verlieren auch bei 100° C. nichts am Gewicht und lösen sich in kaltem Wasser schwer, leichter in warmem, sehr wenig in Weingeist, gar nicht in absolutem Alkohol und Aether, dagegen leicht in Kali, Natron, kohlensaurem Natron, kohlensaurem Ammoniak, Weinsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und in Wasser, dem man nur einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat, aus welcher letzterer Lösung der Körper beim allmäligen Verdunsten des Ammoniaks in grösseren tafelförmigen, rhombischen Formen auskrystallisirt. In Essigsäure sind die Krystalle schwerer löslich als in den genannten Säuren. Die wässrige Lösung ist ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben. Kocht man die Lösung der Krystalle in Kalilauge mit einer Auflösung von Bleioxyd in Aetzkali, so scheidet sich wie beim Cystin eine reichliche Menge von Schwefelblei aus. Mit Natronlauge auf einem Silberblech erhitzt geben die Krystalle einen schwarzen Flecken von Schwefelsilber. Beim Erhitzen auf Platinblech decrepitiren die Krystalle; zerrieben verbrennt der Körper ohne zu schmelzen unter Entwicklung des Geruches nach verbrannten Haaren.

Zwei Elementaranalysen des Körpers lieferten folgende Resultate:

I. 0,211 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem, metallischem Kupfer verbrannt, gaben 0,257 Grm. Kohlensäure und 0,130 Grm. Wasser.

0,338 Grm. Substanz mit Kalihydrat und Salpeter in einer Silberschaale geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, angesäuert und mit Chlorbaryum gefällt, gaben 0,422 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,2875 Grm. Substanz mit Natronkalk verbrannt, neutralisirten von 10 C. C. vorgelegter Normalschwefelsäure 3,06 C. C.

II. 0,214 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem, metallischem Kupfer verbrannt, gaben 0,2665 Grm. Kohlensäure und 0,131 Grm. Wasser.

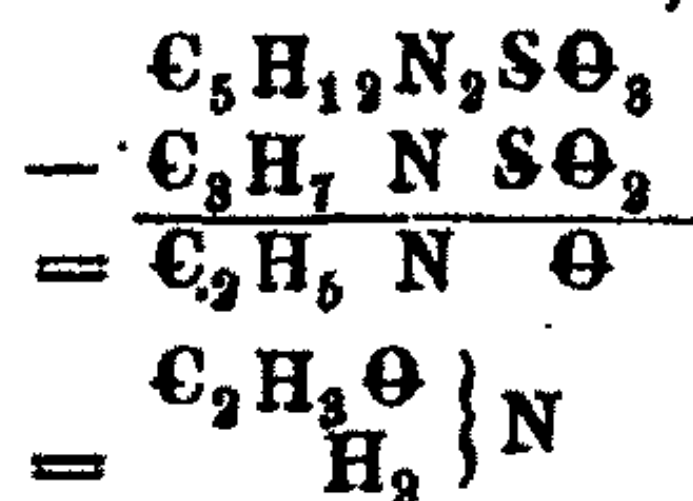
Hieraus folgt für diesen interessanten Körper die Formel:



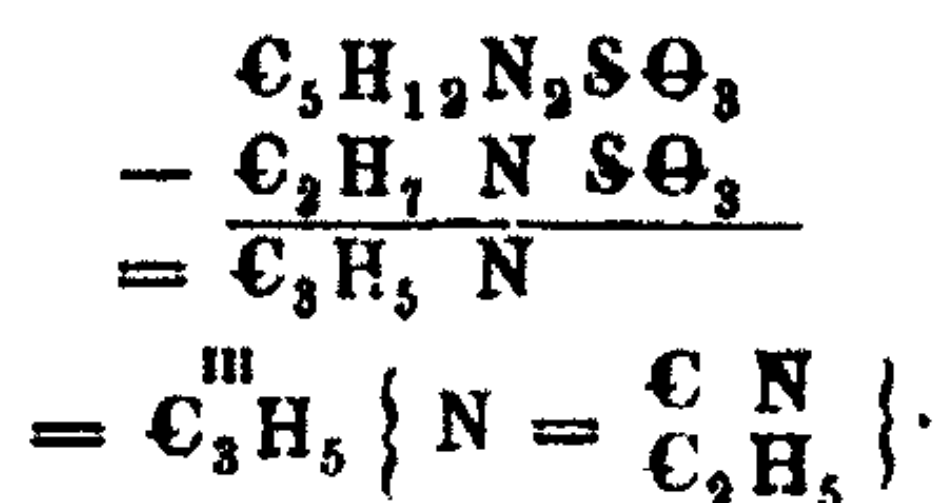
wie sich aus der Vergleichung der berechneten mit den gefundenen Werthen ergibt.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C ₅	60	33,33	33,21	33,91
H ₁₂	12	6,66	6,84	6,81
N ₂	28	15,55	14,90	—
S	32	17,77	17,15	—
O ₃	48	26,66	—	—
	180	99,97		

Kömmt diesem Körper die Formel $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}\text{O}_3$ wirklich zu, so unterscheidet sich derselbe in seiner Zusammensetzung vom Cystin durch die Elemente eines Moleküls Acetamid, denn



und vom Taurin durch die Elemente eines Moleküls Propionitril (-Aethylcyanür), denn



Leider war die Menge des erhaltenen Körpers — aus 30 Pfund Maikäfer des Jahres 1870 wurden nur 1,56 Grm. gewonnen — zu gering um eine ausführliche Untersuchung desselben vornehmen zu können, und im laufenden Jahre war das Material nicht in der dazu nöthigen Menge zu beschaffen. Ich behalte mir jedoch vor, den Gegenstand weiter zu verfolgen und namentlich zu versuchen ob sich der Körper nicht aus anderen niederen Thieren gewinnen lässt. Bis zur Feststellung seiner Structur mag dieser Körper als Melolonthin bezeichnet werden.

Universitäts-Laboratorium in Erlangen, den 4. August 1871.

225. A. Geuther und A. Michaelis: Ueber ein neues Phosphoroxychlorid, das Pyrophosphorsäurechlorid.

(Eingegangen am 14. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Von den Chloriden der 3 Phosphorsäuren hat man bisher nur das der gewöhnlichen Phosphorsäure, das Phosphoroxychlorid POCl_3 gekannt, unbekannt ist das Chlorid der Metaphosphorsäure: PO^2Cl und war das der Pyrophosphorsäure: $\text{P}^2\text{O}^3\text{Cl}^4$. Es ist uns gelungen eine Verbindung von der Zusammensetzung des Letzten darzustellen, die wir als Pyrophosphorsäurechlorid bezeichnen wollen. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von Salpetrig-Salpetersäureanhydrid (sog. Untersalpetersäure) oder Salpetrigsäureanhydrid auf Phosphortrichlorid.

Um es darzustellen verfährt man am Besten auf die Weise, dass man die Dämpfe von sog. Untersalpetersäure, welche man sich vorher durch Erhitzen von Bleinitrat flüssig dargestellt hat, langsam zu stark abgekühltem, überschüssigem Phosphortrichlorid treten lässt in der Art, dass man das Kölbchen, worin das flüssige Anhydrid sich befindet, in Wasser von 30° setzt, während der Cylinder mit dem Phosphortrichlorid durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz umgeben ist. Der Letztere ist durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen, welcher das über dem Phosphortrichlorid endigende Zuleitungsrohr und ein Ableitungsrohr trägt. Auf 20 Grm. Untersalpetersäure wendet man 100 Grm. Phosphortrichlorid an. Die Einwirkung findet sofort statt, es entwickeln sich Gase, von denen ein Theil zu einer rothen Flüssigkeit condensirt werden kann, die sich wieder bei gewöhnlicher Temperatur in orangegelben Dampf verwandelt und mit wenig Wasser in Salzsäure und salpetrige Säure zersetzt wird, also NOCl ist, während ein anderer Theil nicht condensirbar ist und aus Stickstoff mit etwas Stickoxyd besteht. Das Phosphortrichlorid wird roth gefärbt, indem ein Theil des Salpetrigsäurechlorids bei ihm verbleibt, während sich gleichzeitig Phosphorsäureanhydrid ausscheidet. Nachdem alles Salpetrig-Salpetersäureanhydrid zudestillirt worden ist, wird der Cylinder aus der Kältemischung genommen und mit lauwarmem Wasser umgeben, um das Salpetrigsäurechlorid abzudestilliren. Darauf wird sein Inhalt in einem Destillationsgefäss rectificirt. Zuerst destillirt viel unverändertes PCl_3 , darauf zwischen 105° und 110° eine gleichfalls beträchtliche Menge von POCl_3 , während zuletzt der Siedepunkt rasch auf 200° steigt, von wo an bis 230° die neue Verbindung übergeht. Es ist zu empfehlen, sich erst durch wiederholte Darstellungen eine grössere Menge derselben zu bereiten, ehe man zu ihrer weiteren Reinigung durch Rectification schreitet. Aus 350 Grm. Phosphortrichlorid wurden durch so oft wiederholte Einwirkungen, bis Phosphortrichlorid nicht mehr vorhanden war, erhalten: 232 Grm. gewöhnliches Phosphoroxychlorid und nur 40 Grm., d. i. 11,4 % Pyrophosphorsäurechlorid.

Man kann, wie oben erwähnt, auch an Stelle des Salpetrig-Salpetersäureanhydrids die getrockneten Dämpfe des Salpetrigsäureanhydrids anwenden, wie man sie mit Kohlensäure gemischt bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke erhält. Man wendet dann am Besten auf 100 Grm. Phosphortrichlorid: 30 Grm. Stärke und 180 Grm. Salpetersäure an, rectificirt dann das Product und leitet zu dem unter 100° Siedendem die dem angegebenen Verhältniss entsprechende Menge neuer Dämpfe. Auf diese Weise wurden aus 200 Grm. Phosphortrichlorid 20 Grm. des Pyrophosphorsäurechlorids, also nur 10% erhalten, verhältnismässig auch weniger POCl_3 , dagegen mehr P^2O^5 . Da die Einwirkung hierbei nicht so lebhaft ist, offenbar weil das Salpetrigsäureanhydrid mit Kohlensäureanhydrid verdünnt ist, so braucht man nur mit kaltem Wasser zu kühlen.

Das auf eine dieser Weisen dargestellte hochsiedende Product destillirt bei der Rectification zwischen 210 und 215° über, hat die Zusammensetzung: $\text{P}^2\text{O}^3\text{Cl}^4$ und kann also als das Chlorid der Pyrophosphorsäure angesehen werden. Es stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche sich nicht völlig unzersetzt destilliren lässt, indem dabei stets ein Theil in gewöhnliches Phosphoroxychlorid und in Phosphorsäureanhydrid zerfällt nach der Gleichung: $3\text{P}^2\text{O}^3\text{Cl}^4 = 4\text{POCl}_3 + \text{P}^2\text{O}^5$. Die Dämpfe desselben rauchen an der Luft wie die von Schwefelsäureanhydrid und verkohlen den Kork. Sein spezifisches Gewicht ist 1,58 bei + 7°. Unter den Umständen, unter welchen gewöhnliches Phosphoroxychlorid krystallisirt (siehe die folgende Mittheilung), bleibt es flüssig. Mit Wasser zersetzt es sich sofort unter Wärmeentwicklung, ohne vorher darin tropfenförmig unterzusinken, wie es das gewöhnliche Phosphoroxychlorid thut. Die dabei entstehenden Zersetzungsproducte sind Salzsäure und gewöhnliche Phosphorsäure. Letztere kann in reicher Menge sofort nach der Zersetzung, auch wenn dabei jede Erwärmung durch Abkühlen und langsamen Zusatz des Chlorids zu viel Wasser vermieden worden ist, durch Argentinitrat und Magnesiumlösung nachgewiesen werden.

Die rationelle Formel dieses neuen Phosphoroxychlorids ist:

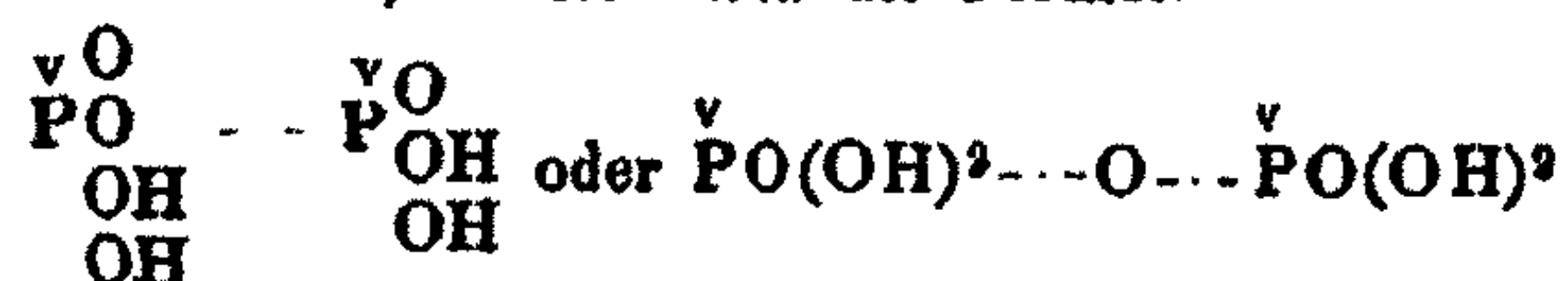


d. h. die 2monovalenten Gruppen POCl^2 werden durch 1 Atom divalenten Sauerstoff zusammengehalten. Dies beweisen die Producte, welche entstehen, wenn an Stelle dieses 1 Atoms Sauerstoff monovalente Elemente oder Gruppen treten, wie es bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid, Phosphorpentabromid und Alkohol auf dasselbe geschieht. In ersterem Falle entsteht nämlich nur gewöhnliches Phosphoroxychlorid nach der Gleichung: $\text{P}^2\text{O}^3\text{Cl}^4 + \text{PCl}^5 = 3\text{POCl}_3$, in anderem Falle Phosphoroxybromid und Phosphoroxybromchlorid

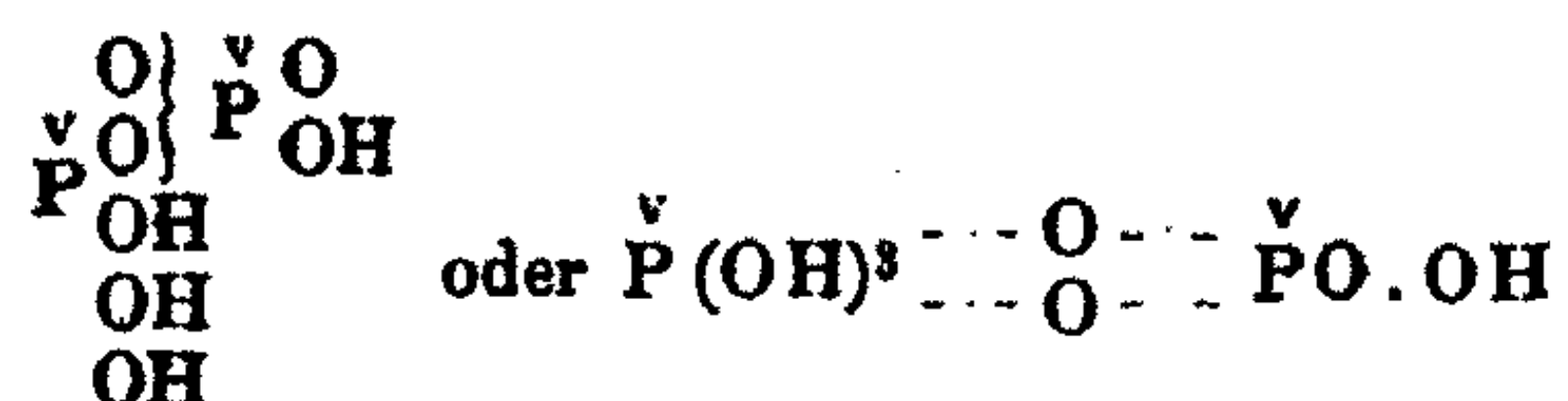
nach der Gleichung: $P^2O^3Cl^4 + PBr^5 = 2POBrCl^2 + POBr^3$ und in letztem Falle Aethylphosphorsäurechlorid, von dem ein Theil durch gleichzeitig mitentstehendes Wasser sofort in Aetherphosphorsäure und Salzsäure zerfällt:



Wenn also an Stelle des den Zusammenhang bedingenden 1 Atoms Sauerstoff 2 Atome monovalenter Elemente oder Gruppen treten, so zerfällt die Verbindung und liefert nur Abkömmlinge der gewöhnlichen Phosphorsäure. Das nämliche ist auch der Fall, wenn Wasser darauf einwirkt, wobei, wie oben bemerkt, sofort grosse Mengen von gewöhnlicher Phosphorsäure nachzuweisen sind und wie es scheint gar keine Pyrophosphorsäure gebildet wird. Man kann dies in der leichten Veränderlichkeit einer wässrigen Pyrophosphorsäurelösung begründet finden, wenn überhaupt dieser letzteren Säure nicht eine andere Constitution zukommt, als sie durch die Formel:



ausgedrückt wird. Eine solch andere, weniger symmetrische Constitution wird durch die Formel:



wiedergegeben, wonach die Pyrophosphorsäure nicht der Abkömmling einer Trihydroxy-Phosphorsäure wäre, sondern der einer Perhydroxy-Phosphorsäure, in welcher 2 Atome Hydroxylwasserstoff durch die divalente Gruppe PO.OH ersetzt sind, oder mit andern Worten, es wären dann in ihr zwei verschiedene divalente Gruppen vorhanden, welche durch 2 Atome Sauerstoff zusammengehalten werden. Das Chlorid einer so constituirten Säure müsste natürlich auch eine andere Constitution als das von uns dargestellte haben. Vorläufig liegen noch nicht genügende Anhaltspunkte vor, um diese Frage entscheiden zu können.

Die Darstellung eines dem Pyrophosphorsäurechlorid analogen Bromids durch Einwirkung von N^2O^4 oder N^2O^3 auf PBr^3 gelang nicht, es entstanden nur gewöhnliches Phosphoxybromid und Phosphorsäureanhydrid.

226. A. Geuther u. A. Michaelis: Ueber die Krystallisationsfähigkeit des gewöhnlichen Phosphoroxychlorids und des Phosphoroxybromchlorids.

(Eingegangen am 14. August; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Einige Versuche, das Pyrophosphorsäurechlorid auf noch andere Weisen darzustellen, als es im Vorigen angegeben, haben, wenngleich, sie nicht das gewünschte Resultat ergaben, doch einige neue Eigenschaften des Phosphoroxychlorids kennen gelehrt.

Das Pyrophosphorsäurechlorid konnte auch aus Phosphorsuperchlorid und Phosphorsäureanhydrid entstehen, nach der Gleichung: $3P^2O^5 + 4PCl^5 = 5P^2O^3Cl^4$. Wir haben diese beiden Körper in dem geforderten Verhältnisse in Röhren eingeschlossen aufeinander einwirken lassen, bei gelinder Wärme sowohl als bei Winterkälte, aber nur gewöhnliches Phosphoroxychlorid neben übrig gebliebenem Phosphorsäureanhydrid erhalten. Bei Winterkälte verläuft die Reaction viel langsamer und ist erst nach Verlauf mehrerer Tage vollendet. Als darnach das Rohr einer Kälte von $12-15^{\circ}$ weiter ausgesetzt blieb, hatten sich in demselben grosse, farblose Krystallblätter gebildet, die wenig unter 0° schmolzen und beim längeren Liegen in niedriger Temperatur wieder erschienen, ja in welche schliesslich die ganze Flüssigkeit sich verwandelte. Diese Krystalle sind nichts anderes als gewöhnliches Phosphoroxychlorid. Bei einem anderen Versuch wurden solche Krystalle gleichfalls beobachtet, als wir nämlich Salpetersäureanhydrid auf stark abgekühltes Phosphoroxychlorid einwirken liessen, um zu sehen, ob sich die Gleichung: $2POCl^3 + N^2O^3 = P^2O^3Cl^4 + 2NOCl$ realisiren lasse, fand keine oder nur sehr geringe Einwirkung statt, aber das Phosphoroxychlorid war, noch ehe die rothen Dämpfe dazu traten, vollständig in eine weisse Krystallmasse verwandelt. Directe Versuche ergaben Folgendes: kühlt man reines Phosphoroxychlorid einige Zeit auf -10° ab, so bleibt es noch flüssig, meist auch noch, wenn es umgeschüttelt wird, berührt man aber mittelst eines spitzen Glasstabes innerhalb der Flüssigkeit die Gefässwand, so erstarrt es sofort krystallinisch. Die langen farblosen, blättrigen oder nadelförmigen Krystalle schmelzen erst bei $-1^{\circ},5$ wieder. Sie sind unter dieser Temperatur sehr beständig und können längere Zeit auf Eis liegen ohne sich zu zersetzen, ja selbst mit der -10° kalten Kochsalzlösung der Kältemischung zusammen, verschwinden sie erst nach längerer Zeit. Ein kleiner Krystall davon vermag eine auf nur -2° abgekühlte grössere Menge flüssigen Oxychlorids leicht völlig zum Erstarren zu bringen.

Nach diesen Erfahrungen über das Phosphoroxychlorid war es sehr wahrscheinlich, dass auch das Phosphoroxybromchlorid $POBrCl^2$, welches bis jetzt auch nur im flüssigen Zustande bekannt war, kry-

stallisiren würde, da ja auch das Phosphoroxybromid aus erst bei $+46^{\circ}$ schmelzenden Krystallen besteht. Der Versuch hat dies bestätigt. Die beim Abkühlen unter 0° erhaltenen grossen, farblosen, blättrigen Krystalle dieser Verbindung wurden erst bei $+11^{\circ}$ wieder flüssig.

Es sieht so aus, als ob das gewöhnliche Phosphoroxychlorid, das Phosphoroxybromchlorid und das Phosphoroxybromid isomorph wären.

227. H. Landolt: Bromwasser als Reagens auf Phenol und verwandte Körper.

(Eingegangen am 14. August; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bei der Untersuchung eines Brunnenwassers, welches durch Ammoniakwasser einer nahegelegenen Gasfabrik verunreinigt sein konnte, kam ich in den Fall auf sehr kleine Mengen von Phenol prüfen zu müssen. Die blauviolette Färbung mit Eisenchlorid ist wenig empfindlich und auch nicht zuverlässig, da sie durch die Gegenwart geringer Quantitäten freier Säure, sowie mehrerer neutraler Salze, wie schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron u. s. w. verhindert wird. Noch weniger bietet die Fichtenspanreaction ein sicheres Kennzeichen, und endlich hat auch der Geruch des Phenols von einer gewissen Verdünnung an seine Grenze.

Ein den Anforderungen vollständig entsprechendes Reagens fand ich in dem Bromwasser, welches im Ueberschuss zu einer verdünnten wässerigen Phenollösung zugefügt, sogleich einen gelblichweissen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol erzeugt. Bei ungenügendem Zusatz von Bromwasser verschwindet anfangs die Fällung.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Tribromphenols ist die Reaction ungemein empfindlich. Versuche mit titrirten Lösungen von reinem, krystallisirtem Phenol haben ergeben, dass, wenn im Liter 0,0229 Gr. oder 1 Th. Phenol auf 43700 Th. Wasser enthalten sind, mit Bromwasser noch eine sehr deutliche Trübung entsteht. Bei einem Gehalt von 0,0183 Gr. Phenol im Liter oder 1 Th. auf 54600 Th. Wasser entsteht keine Fällung mehr, dagegen zeigt sich nach einigen Stunden ein krystallinischer Niederschlag. Ein solcher trat auch noch bei einer Lösung ein, welche 0,0175 Gr. Phenol im Liter oder 1 Th. auf 57100 Th. Wasser enthielt.

Die äusserste Grenze für die Eisenchloridreaction liegt bei einem Gehalt von 0,476 Gr. Phenol im Liter oder 1 Th. auf 2100 Th. Wasser. Man sieht aber bei dieser Verdünnung die blauviolette Farbe nur bei der Betrachtung dicker Schichten.

Empfindlicher ist der Geruch des Phenols. Derselbe konnte

eben noch wahrgenommen werden, wenn im 1 Liter Flüssigkeit 0,357 Gr. oder 1 Th. auf 2800 Th. Wasser vorkamen. Bei der doppelten Verdünnung war aller Geruch verschwunden, dagegen gab Bromwasser noch eine sehr starke Fällung.

Durch die kürzlich von Lex*) angegebene Phenolreaction liess sich endlich eine bemerkbare Färbung noch bei einer Lösung erhalten, welche 0,143 Gr. Phenol im Liter oder 1 Th. auf 7000 Th. Wasser enthielt.

Das der durch Bromwasser in einer Phenollösung entstehende Niederschlag Tribromphenol ist, geht aus folgenden Versuchen hervor:
 a) 0,3573 Gr. krystallisirten Phenols gaben nach dem Füllen mit überschüssigem Brom, Sammeln des Niederschlages auf einem gewogenen Filter und Trocknen unter dem Exsiccator 1,241 Gr. Bromverbindung.
 b) 0,7146 Gr. Phenol gaben 2,494 Gr. Niederschlag. Hiernach liefert 1 Mol. Phenol $C_6H_6O = 94$

nach Versuch a) 326,5 Bromverbindung

„ „ b) 328,1 „ „

Das Mol.-Gew. des Tribromphenols $C_6H_3Br_3O$ ist = 331.

Hieraus zeigt sich zugleich, dass das Verfahren auch zur quantitativen Bestimmung des Phenols benutzt werden kann.

Schwache Niederschläge von Tribromphenol lösen sich in Kali, Natron und Ammoniak, und werden durch Zusatz von Salzsäure nicht wieder ausgefällt. Ebenso verschwinden sie bei direktem Zusatz von Salzsäure; hat man daher stark saure Flüssigkeiten zu prüfen, so müssen sie vorher annähernd neutralisirt werden. Stärkere Niederschläge lösen sich in Alkalien gewöhnlich nicht ganz klar, und bei Zusatz von Säure erfolgt wieder Fällung.

Das sicherste Mittel um zu erkennen, ob ein durch Bromwasser erhaltener Niederschlag von Phenol herrührt, besteht darin, dass man denselben nach dem Abfiltriren und Auswaschen in einem Reagenrohr mit etwas Natriumamalgam und Wasser schwach erwärmt und schüttelt. Wird dann die Flüssigkeit in ein Schälchen abgegossen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so tritt der charakteristische Geruch des freien Phenols auf, und zugleich scheidet sich dasselbe in öligen Tröpfchen ab.

Sind höchst geringe Spuren von Phenol nachzuweisen, z. B. in einem Brunnenwasser, welches auf eine schwache Beimengung von Gaswasser zu prüfen ist, so wird eine grössere Menge Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen und die zuerst übergelenden Portionen mit Bromwasser versetzt. Zur Probe wurden zu 20 Litern reinen Wassers 50 CC. Gaswasser gefügt, die Flüssigkeit in einer Zinnretorte auf 100° erwärmt,

*) Diese Berichte III, 457.

und dann ein langsamer Strom von Dampf eingeleitet. In den abgeblasenen ersten Portionen Destillats gab Bromwasser einen starken Niederschlag.

Die Reaction lässt sich weiter benutzen um im Harn Phenol nachzuweisen, dessen Vorkommen neulich Lieben*) wieder dargethan hat. Versetzt man Menschenharn direct mit überschüssigem Bromwasser, so entsteht gewöhnlich sofort eine Trübung, und nach mehrstündigem Stehen sammelt sich am Boden des Gefässes ein bräunlicher, flockiger Niederschlag. Wird derselbe auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgewaschen, und der Behandlung mit Natriumamalgam unterworfen, so tritt der Geruch nach Phenol auf das unzweifelhafteste auf. 500 CC. Harn genügen, um eine hinreichende Menge Niederschlag zu erhalten.

Es giebt gewisse Körper, welche zu Verwechslungen mit Phenol Veranlassung geben könnten. So ist von Hlasiwetz und Barth**) nachgewiesen worden, dass die wässrige Lösung der Paraoxybenzoesäure mit Bromwasser einen Niederschlag von Tribromphenol erzeugt. Die damit isomere Salicylsäure giebt zwar mit Bromwasser eine Fällung von Dibromsalicylsäure, aber beim Behandeln derselben mit Natriumamalgam tritt, wie ich bemerkte, ebenfalls der Geruch nach Phenol auf. Wie endlich die Oxybenzoesäure sich bei dieser Reaction verhält, habe ich noch nicht prüfen können. Ferner geben Kresol, Thymol und Guajacol, sowie wahrscheinlich noch andere zur Phenolgruppe gehörige Körper Fällungen, welche sich zum Theil dem Tribromphenol ähnlich verhalten. Hat man Grund, diese letztere Stoffe in der zu prüfenden Substanz zu vermuthen, so würde eine weitere Untersuchung, resp. Brombestimmung des Niederschlages erforderlich sein.

Das Bromwasser giebt endlich noch mit Anzahl anderer Körper Fällungen, die aber durch die Behandlung mit Natriumamalgam sich sämmtlich sehr leicht vom Phenol unterscheiden lassen. So wird namentlich Anilin auch aus ganz verdünnten Flüssigkeiten in Form eines fleischrothen Niederschlages von Tribromanilin gefällt. Die Grenze der Verdünnung, bei welcher noch eine Trübung durch Bromwasser bemerkbar ist, liegt bei einem Gehalt von 0,0145 Gr. Anilin im Liter oder 1 Th. auf 69000 Th. Wasser. Die bekannte Reaction mit Chlorkalklösung ist viel weniger empfindlich, die Färbung lässt sich kaum mehr beobachten, wenn im Liter 0,0386 Gr. oder 1 Th. Anilin auf 25900 Th. Wasser vorhanden sind. Der Niederschlag ist in Salzsäure löslich, in verdünnter Schwefelsäure sowie in Natronlauge dagegen nicht. Beim Stehen, rascher durch Erwärmen, färbt er sich nach und nach dunkelroth.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. Bd. VII, 240.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134, p. 276.

In einer wässrigen Toluidinlösung entsteht durch Bromwasser ein anfangs gelblicher, später röthlich werdender Niederschlag, der in Salzsäure sich löst, in verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge dagegen unlöslich ist. Die Fällung erfolgt noch sichtbar bei einem Gehalt von 0,155 Gr. Toluidin im Liter oder 1 Th. auf 6450 Th. Wasser. Es ist also die Reaction viel weniger empfindlich als diejenige auf Anilin.

Man erhält ferner bei einer Anzahl von Alkaloiden mit Bromwasser Fällungen, ähnlich wie solche auch bekanntlich durch Jodtinctur entstehen. So treten in nicht zu verdünnten Lösungen der Salze von Chinin, Chinidin, Cinchonin, Strychnin und Narcotin gelbe oder orangefarbene Niederschläge auf, welche in Salzsäure löslich, in Kali und Ammoniak unlöslich sind. Dieselben sind wahrscheinlich Additionsproducte. Eine wässrige Nicotinlösung giebt auch bei starker Verdünnung einen orangeröthen Niederschlag. Beim Stehen sondern sich gelbe ölige Tropfen ab, welche beim Kochen mit Wasser verschwinden. Die rückständige Flüssigkeit wird durch Bromwasser von Neuem gefällt.

Von Substanzen, deren Verhalten gegen Bromwasser noch geprüft wurde, und von welchen es sich gezeigt hat, dass sie in verdünnter wässriger Lösung keinen Niederschlag damit geben, führe ich schliesslich folgende an: Hydrochinon, Pyrogallussäure, Gallussäure, Pikrinsäure, Bittermandelöl, Amygdalin, Cumarin, Hippursäure, Coffein, Brucin. Morphin giebt anfangs einen weissen Niederschlag, der aber bald wieder verschwindet.

Aachen. Laborat. d. polytechn. Schule.

228. L. Pfandler: Ueber die Energiedifferenz des phosphorsauren Natrons bei verschiedenem Gehalte an Krystallwasser.

(Eingegangen am 29. Sept.; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

A. Horstmann hat jüngst*) unter Zugrundelegung der mechanischen Wärmetheorie und einiger von Debray herrührender Bestimmungen der Dampftensionen des phosphorsauren Natrons die Wärmemengen berechnet, welche beim Uebergang des Salzes Na_2HPO_4 in das Salz $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ und weiterhin in das Salz $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ frei werden. Er bedauert, dass keine directen calorimetrischen Bestimmungen vorliegen, durch welche sich die Resultate seiner Rechnung controliren lassen. Im Folgenden sind die Versuche mitgetheilt, die ich zur Auffüllung dieser Lücke unternommen habe.

Methode. Löst man nacheinander äquivalente Mengen der drei erwähnten Salze in einem Ueberschuss von Wasser auf, so zwar, dass die resultirende Lösung stets dieselbe Concentration erhält, so gelangen die Salze aus ihren verschiedenen Anfangszuständen in denselben

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. VIII. Suppl., 1. Heft, S. 125.

Endzustand. Die Differenzen der diesen Umwandlungen entsprechenden calorimetrischen Effecte sind dann die gesuchten Energiedifferenzen, welche der Umwandlung des ersten Salzes in das zweite und dritte entsprechen.

Die Darstellung der Salze wurde durch eine Analyse controlirt. Das erste Salz wurde durch Umkrystallisiren des käuflichen Salzes und Abpressen, das dritte durch mehrtägiges Erhitzen auf 100°, das zweite durch so lange fortgesetztes Erhitzen auf 100°, bis Salz von dem verlangten Wassergehalte zurückblieb, erhalten.*) Die drei Salze haben folgende Molekulargewichte:

Salz α	Salz β	Salz γ
Na_2HPO_4	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$
142.8	268.8	358.8

Zu den Versuchen wurden nun stets folgende Mengen abgewogen, welche im Verhältnisse der Molekulargewichte stehen, nämlich:

6.51 Grm. 12.25 Grm. 16.35 Grm.

Die angewendete Wassermenge betrug für die drei Salze:

294.84 Grm. 289.10 Grm. 285.00 Grm.

Diese Mengen sind so berechnet, dass nach dem Versuche stets dieselbe Menge (301.35 Grm.) Lösung von derselben Zusammensetzung (5.425 % Gehalt an Salz γ) also auch derselben specifischen Wärme zurückblieb. Letztere wurde in drei übereinstimmenden Versuchen = 0.972 gefunden. Die Auflösung geschah in einem Calorimeter aus Messingblech, in welchem ein schalenförmiger Rührer auf und ab bewegt wurde. Die Salze wurden im feingepulverten Zustande mit einer Temperatur, die möglichst gleich der des Wassers war, in dasselbe eingestreut.

Beim Salz γ war die Auflösung in 1½ Minuten, beim Salz β in 2 bis 3 Minuten beendet. Salz α erforderte stets mindestens 5 Minuten bis zur völligen Lösung. In grössern Massen ins Wasser getaucht, bildet es einen harten Klumpen, der sehr lange Zeit zur Lösung beansprucht. Dabei steigt die Temperatur anfangs, um dann bald wieder zu sinken.***) Die Correction wegen der Wärmeeinflüsse der Umgebung wurde in der Weise, wie ich dies seinerseits beschrieben habe, berechnet.

Beobachtungsergebnisse. Dieselben sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt und bedürfen keiner weitern Erklärung.

*) Die Darstellung gelang so sicherer als durch Auskrystallisirenlassen über 88° C.

**) Ich dachte anfänglich, dass das Salz α hierbei in Salz β oder γ übergehe und dann erst sich löse. Unter dieser Voraussetzung suchte ich aus der stattgehabten Temperaturerhöhung die Wärmeentwicklung zu berechnen. Allein die Werthe fielen nur ungefähr halb so gross aus, als sie sich später ergaben. Bei der Analyse zeigte sich dann auch, dass die zuerst entstehende harte Verbindung nur 86.6 % Wasser enthält, was mit der Formel $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (vielleicht $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) nahezu stimmt. Letztere verlangt nämlich 58.00 %.

Num. des Versuchs	Angewandtes Salz und berechneter Wassergehalt	Gefundener Wassergehalt des Salzes	Gesamtwasserwerth des Calor. mit Inhalt	Anfangs Temperatur	Endtemperatur (corr.)	Temperaturzunahme	Entwickelte Wärmemenge	Correction wegen geringer Abweichung d. Temperatur des Salzes	Corrigirter Werth der entwickelten Wärmemenge	Mittel
1	Salz γ (62.7%)	62.62	297.48	17.65°	14.23°	-3.42°	-1017.38	-10.46	-1027.84	-1024.98
2	"	"	"	17.65	14.26	-3.39	-1008.84	-11.38	-1020.22	
3	"	62.90	"	17.94	14.52	-3.42	-1017.31	- 8.50	-1025.88	
4	"	"	"	18.49	15.07	-3.42	-1017.38	- 8.59	-1025.97	
5	Salz β (50.23%)	50.37	297.48	18.90	17.17	-1.73	-518.68	-	-518.68	-516.22
6	"	"	"	19.40	17.68	-1.72	-518.76	-	-518.67	
7	Salz α (6.30%)	6.14	297.48	18.84	19.68	+0.84	+249.88	-	+249.88	+249.88
8	"	"	"	18.86	19.70	+0.84	+249.88	-	+249.88	
9	"	6.29	"	17.90	18.65	+0.75	+223.11	-	+223.11	+227.57
10	"	"	"	17.94	18.72	+0.78	+232.03	-	+232.03	

220. A. Michaelis: Ueber Phosphorsulfobromid.

(Eingegangen am 7. Octbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung von Brom auf dreifach Schwefelphosphor, erhielt ich unter anderen Producten auch Phosphorsulfobromid, und da die Eigenschaften dieses Körpers von dem, was bis jetzt darüber bekannt war, sehr abweichen, so theile ich meine Beobachtungen hier mit, mir die Beschreibung der Einwirkung überhaupt und der anderen dabei entstehenden Producte auf eine spätere Abhandlung vorbehaltend.

Baudrimont^{*)}, derjenige Chemiker, welcher das Phosphorsulfobromid (PBr^3S) zuerst dargestellt hat, giebt davon an, dass dasselbe eine „gelbe, sehr dichte Masse von ekelerregendem Geruch sei“, nach meinen Beobachtungen ist es aber vielleicht eine der schönsten Phosphorverbindungen.

Es bildet gelbe Octaeder, die aus einer Lösung in Phosphorbromür leicht gut ausgebildet erhalten werden können, hat einen aromatisch stechenden, die Augen heftig reizenden Geruch und schmilzt bei $35^{\circ}C$. Ist es einmal geschmolzen, so bleibt es lange Zeit flüssig — in kleineren Mengen tagelang — erstarrt aber sofort, wenn es mit einem festen Körper berührt wird. Destilliren lässt sich das Phosphorsulfobromid nicht, indem es sich unter Abscheidung von Schwefel und Bildung eines eigenthümlichen flüchtigen Productes zersetzt, welches ich später beschreiben werde. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Phosphorbromür und -chlorür ist es leicht löslich, mit Wasser, selbst mit siedendem zersetzt es sich, aber nur äusserst langsam** und zwar unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Abscheidung von Schwefel und Bildung von Phosphorsäure und phosphoriger Säure. Mit Ammoniak zersetzt es sich in der Kälte schwierig, in der Hitze leicht unter Bildung derselben Producte, die bei der Zersetzung mit Wasser entstehen, nur dass der Schwefel sich natürlich allmählig in dem gebildeten Schwefelammonium löst. Mit Phosphorsuperchlorid setzt es sich einfach um, indem Phosphorsulfochlorid und Phosphorsuperbromid entstehen:



Will man Phosphorsulfobromid auf die von Baudrimont angegebene Weise, nämlich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phosphorsuperbromid darstellen, so muss man, um dasselbe rein zu bekommen, das erhaltene Product wiederholt mit Wasser behandeln, um eingeschlossenes Phosphorsuperbromid zu entfernen, dann zwischen Fließpapier abpressen und nun in Schwefelkohlenstoff lösen. Nach-

^{*)} Compt. rend. I, 111, 517.

^{**)} Auch Phosphorsulfochlorid zersetzt sich ziemlich schwierig, mit Wasser wenigstens, vollständig, es ist dasselbe theilweise mit den Wasserdämpfen flüchtig.

dem man dieser Lösung durch einige Stückchen Chlorcalcium das Wasser völlig entzogen hat, erhält man durch Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs das Sulfobromid als krystallinische Masse.

Ueber die Einwirkung auf Schwefelsäure, bei der eine Bromschwefelsäure zu entstehen scheint, sowie über die Einwirkung auf absoluten Alkohol werde ich später weiteres mittheilen.

Karlsruhe, Laboratorium des Polytechnicums, 4. October 1871.

230. Rud. Boettger und Theodor Petersen: Notiz über künstliches Alizarin.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Hr. C. Liebermann hat in einer Bemerkung zu unserem Aufsätze „über einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons“*) bezweifelt, dass das von uns beschriebene Diamidoanthrachinon und dessen azotirte Abkömmlinge in der Kalischmelze Alizarin liefern. Wiederholten Versuchen gemäss müssen wir unsere Behauptung entschieden aufrecht erhalten, da von uns derart gewonnene und natürlich gehörig gereinigte Präparate in jeder Beziehung sich als reinstes Alizarin erwiesen. Mehrere Analysen bestätigten die Richtigkeit unserer Annahme.

Wir haben auch das Absorptionsspectrum unseres Alizarins mit demjenigen anderer künstlicher Alizarine und des natürlichen verglichen und die genaueste Uebereinstimmung gefunden.

Bei dem Versuch wurde das von einem Spiegel reflectirte Sonnenlicht durch eine Cylinderlinse auf den Spalt des Spectroskops concentrirt, nachdem es, der Vorschrift von Stokes entsprechend, eine sehr verdünnte Auflösung von Alizarin in kalischem Alkohol passirt hatte.

Das von uns beobachtete Absorptionsspectrum des Alizarins (vergl. auch Perkin, Ann. d. Chem. u. Pharm. CLVIII. 319) zeigte nur im Roth, beiläufig von Linie A bis C keine Absorption.



Das Absorptionsband hinter D ist etwa $\frac{1}{2}$ breiter, aber nicht ganz so dunkel, wie das bei C. Auch wir beobachteten vor E ein schwaches Absorptionsband, vor F endlich eine sehr schwache, in der allgemeinen Dunkelheit sich verlierende Schattirung.

Die in unserem Sonnenspectrum kaum zu erkennende Linie A

*) Diese Berichte 1871. 226 u. 230.

erscheint im Absorptionsspectrum des Alizarins sehr kräftig und wir können in dieser Beziehung der Ansicht von Kundt nur beipflichten, indem wir annehmen, dass die Wellenlängen der nicht absorbirten rothen Lichtstrahlen, durch die in der Nähe stattfindende Absorption beeinflusst, verkürzt werden und die Linie A deshalb viel deutlicher für das Auge hervortritt.

Frankfurt a. M., 6. October 1871.

Anmerkung. Anlässlich dieser Mittheilung führt Hr. Liebermann als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der von ihm durch Schmelzen von Hamidoanthrachinon mit Kali erhaltenen Verbindung, welche auch der Analyse zufolge entschieden kein Alizarin ist (gef. 65,9% C statt 70% C) die Farbe ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure an, welche violett ist, während sich Alizarin mit gelbrother Farbe löst, hält es aber im Uebrigen wegen der aussergewöhnlich hohen Temperatur, welche diese Kalischmelze erfordert, sowie gemäss der unbefriedigenden Ausbeute an Farbstoff für möglich, dass je nach der Handhabung der Reaction (Zeldauer, Einspritzen von Wasser etc.) verschiedene Producte erhalten werden können. W.

231. Alex. Naumann: Ueber Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums.)

(Eingegangen am 9. October.)

Die Untersuchung der Dissociationserscheinungen des, einen starren Körper von gasförmigen Zersetzungsprodukten darstellenden, carbaminsauren Ammoniums $\text{CH}_5\text{N}_2\text{O}_2$, forderte zunächst die Entscheidung der Frage, ob die bei niedrigeren Temperaturen im Vakuum aus dem carbaminsauren Ammonium sich bildenden Gase ausser den Zersetzungsprodukten, Kohlensäure und Ammoniak, auch noch unzersetztes carbaminsaures Ammonium beigemischt enthielten. Hierfür reichten die von Bineau**) und von H. Rose***) angestellten Beobachtungen nicht aus und wurden deshalb genauere Gasdichtebestimmungen mit einer nach dem Verfahren von Basaroff†) dargestellten Substanz und unter Anwendung des Hofmann'schen Apparats ausgeführt, welche die nachstehenden Ergebnisse lieferten:

*) Die ausführliche Mittheilung der Versuche wird erscheinen in den Ann. Chem. Pharm. 1871, CLX, 1--16.

**) Ann. de chim. et de phys. 1838, LXVII, 240, LXVIII, 434.

***) Pogg. Ann. 1839, LXVI, 363.

†) Journal für prakt. Chem. 1870, neue Folge, I, 283.

Dichte der dem carbaminsauren Ammonium entstammenden Gase.*)

Substanzmenge.	Temperatur.	Druck.	Volum.	Dichte	
				gefunden.	berechnet für $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$
0,0180 ^{gr}	37°	144 ^{mm}	93 ^{cc}	0,896	0,898
0,0386	47	403	74,1	0,890	"
0,0180	78	160	95,1	0,893	"
0,0386	78	422,5	77,3	0,892	"
0,0180	100	169,5	95,5	0,891	"

Nach den vorstehenden Versuchswerthen ist das carbaminsaure Ammonium unzersetzt nicht flüchtig, sondern es zerfällt bei seiner Vergasung vollständig in Kohlensäure und Ammoniak. Gemäss den nachher zusammengestellten Beobachtungen über die Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums bei verschiedenen Temperaturen sind dieselben nicht weit unterhalb 0° überhaupt nicht mehr von Belang. Würde also bei irgend einer Temperatur das carbaminsaure Ammonium noch unzersetzt in Gasform bestehen können, so könnte diese nicht viel niedriger sein und würde also den Beobachtungstemperaturen vorstehender Tabelle so nahe liegen, dass bei letzteren als Mitteltemperaturen einem merklichen Bruchtheil der Moleküle Temperaturen zukommen müssten, welche den unzersetzten Zustand bedingen würden. Dann müssten aber auch die Dichten grösser sein als 0,898, was nach obiger Tabelle nachgewiesenermassen nicht der Fall ist.

Die aus vorstehender Erörterung sich ergebende Nichtflüchtigkeit des carbaminsauren Ammoniums in unzersetztem Zustand wird noch besonders bestätigt durch den Umstand, dass auch bei niedrigen Temperaturen, bei welchen die Spannung gering ist, der Eintritt dieser Spannung nur äusserst langsam erfolgt, sowohl wenn der Sättigungspunkt vorher noch nicht erreicht, als auch wenn er überschritten war durch Abkühlung nach vorheriger, längere Zeit andauernder, höherer Temperatur. Es ist dies ein Verhalten, welches sich bei der blossen Verdampfung unzersetzt flüchtiger fester Körper

*) Es sei hier bemerkt, dass z. B. bei der zuerst aufgeführten Bestimmung das Erhitzen des Apparats nahezu 1 Stunde lang fortgesetzt werden musste, bis das Volum constant wurde, wiewohl die Umstände einer raschen Vergasung möglichst günstig waren. Bezüglich dieser, ausserdem mehrfach berührten, überaus beträchtlichen Zeitdauer bis zum Eintritt der einer bestimmten Temperatur zugehörigen Zersetzungsspannung, sowohl bei der Zunahme der Zersetzung durch Temperaturerhöhung, als auch bei der theilweisen Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte durch Temperaturerniedrigung habe ich nähere Untersuchungen ausgeführt, deren Hauptergebnisse ich nächstens mittheilen werde.

nicht zeigt, wie durch besondere, in dieser Richtung mit Aenderthalb-chlorkohlenstoff und mit Naphtalin von mir ausgeführten Versuchen neulich nachgewiesen wurde. *)

In den nachfolgenden Tabellen der Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums sind die Beobachtungswerthe jeder Versuchsreihe zusammengefasst unter gleichzeitiger Angabe, aus wie viel einzelnen, zu verschiedenen Zeiten bei wiederkehrenden gleichen oder fast gleichen Wärmegraden angestellten, Beobachtungen der einer jeden aufgeführten Temperatur entsprechende, in Millimetern Quecksilberhöhe angegebene Betrag der Dissociationsspannung hervorgegangen ist. Die Versuchsreihen I, II, III wurden in cylindrischen Glasröhren von verschiedener Höhe und Weite bei möglichst beständig erhaltenen Lufttemperaturen des Beobachtungszimmers ausgeführt. Ebenso der erste Theil der Versuchsreihe IV, für deren zweiten Theil die Temperaturen durch Wasser hergestellt wurden, welches längere Zeit den das Rohr umgebenden Mantel des Hofmann'schen Apparats durchströmte. Unter Anwendung des letztgenannten Apparats sind die Versuchsreihen V mit einer nach oben sich verengenden und VI mit einer weiteren cylindrischen Glasröhre ausgeführt worden bei den möglichst beständig erhaltenen Siedetemperaturen von Aether, Schwefelkohlenstoff und einer Mischung von Schwefelkohlenstoff mit Alkohol. Die Versuchsreihe VII wurde unter Anwendung des Gay-Lussac'schen Dampfdichtebestimmungsapparats erhalten und besitzt die geringste Zuverlässigkeit. Die grösste Genauigkeit bietet die Versuchsreihe III; die früher mit geringeren Erfahrungen und bei den weniger beständig herstellbaren niedrigeren Lufttemperaturen angestellten Versuchsreihen I, II, IV stehen an Sicherheit nach; ebenso die Versuchsreihen V, VI wegen der bei höheren Temperaturen grösseren Versuchsfehler. Der die Genauigkeit der Bestimmungen beeinträchtigenden grossen Langsamkeit, mit welcher sowohl die Zersetzung als die Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums den Temperaturveränderungen folgt, wurde möglichst begegnet durch Erzeugung eines die Innenwände der Glasröhren überziehenden Beschlags von überschüssigem carbaminsauren Ammonium vermittelt vorherigen, längeren Erwärmens über die späteren Beobachtungstemperaturen hinaus und langsames Abkühlenlassen. Ferner hatten mit den Beobachtungen der Reihe III gleichzeitig angestellte Messungen an einem weiteren und höherer Rohre, bei welchem die Innenwand des Vakuums anfangs gar nicht und später nur zum kleineren Theile mit festem carbaminsauren Ammonium beschlagen war, gelehrt, dass durch diese veränderten Verhältnisse nur die Zeitdauer bis zum Eintritt der den verschiedenen Temperaturen zugehörigen Gleichgewichtsspannungen, nicht aber deren Betrag geändert wird.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1871, CLIX. 384; im Ausz. diese Berichte 1871, 646.

Aus der graphischen Darstellung der Versuchswerte der Reihe I und III, der Reihe IV von 20° bis 40°, der Reihen V, VI und VII sind folgende Spannungswerte entnommen worden, und zwar für die äussersten Temperaturen von 5 zu 5° und für die zwischenliegenden mit zahlreicheren und genaueren Druckbeobachtungen von 2 zu 2°:

Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums
CH₆N₂O₂. *)

Temperatur.	Dissociationsspannung.	Temperatur.	Dissociationsspannung.	Temperatur.	Dissociationsspannung.	Temperatur.	Dissociationsspannung.
-15°	2,6 ^{mm}	10°	29,8 ^{mm}	26°	97,5 ^{mm}	42°	278 ^{mm}
-10°	4,8	12	34	28	110	44	316
-5	7,5	14	39	30	124	46	354
0	12,4	16	46,5	32	143	48	402
2	15,7	18	53,7	34	166	50	470
4	19	20	62,4	36	191	55	600
6	22	22	72	38	219	60	770
8	25,7	24	84,8	40	248		

In folgenden Sätzen sind die Hauptergebnisse der in vorstehendem Auszug mitgetheilten Untersuchungen zusammengefasst:

1) Das carbaminsaure Ammonium ist unzersetzt nicht flüchtig, sondern zerfällt bei der Vergasung vollständig in Kohlensäure und Ammoniak.

2) Den Zersetzungsprodukten des carbaminsauren Ammoniums kommt eine für jede Temperatur constante, wenn auch in ihrem jedenfalls langsamen Eintritt unter Umständen überaus verzögerte, Dissociationsspannung als Gleichgewichtsspannung zu, bei welcher unter den verschiedensten sonstigen Verhältnissen stets in gleichen Zeiten eben so viel Moleküle des carbaminsauren Ammoniums zersetzt werden, als sich aus den Zersetzungsprodukten zurückbilden.

3) Die Dissociationsspannungscurve des carbaminsauren Ammoniums ist eine stetige und zeigt einen bei steigenden Wärmegraden zunehmenden Spannungszuwachs für gleiche Temperaturerhebungen, wie die Dampfspannungscurven von flüssigen und festen Körpern.

Giessen, 7. October 1871.

*) Hinsichtlich der Darstellung der Versuchreihen durch die Formel

$$\lg p = a + b a^x + c \beta^x$$

und der darauf sich gründenden Berechnung der Spannung p für beliebige andere, innerhalb oder nicht zu weit jenseits der Beobachtungen liegende Temperaturen, findet sich die etwa gewünschte Anleitung bei G. Zeuner, Grundzüge der mechan. Wärmetheorie 1866, S. 250.

232. Adolf Strecker: Ueber das Verhalten einiger Diazoverbindungen gegen schweflige Alkalien.

(Eingegangen am 9. Octbr.)

Schweflige Alkalien vereinigen sich bekanntlich mit organischen Körpern leicht in zweierlei Weisen; entweder ist die Verbindung nur locker, und zersetzt sich durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien (Aldehyde, Ketone, Alloxan) oder sie ist inniger, nach Art der Sulfosäure (sog. ungesättigte Verbindungen wie Zimmtsäure, Fumarsäure, welche $C=C$ enthalten).

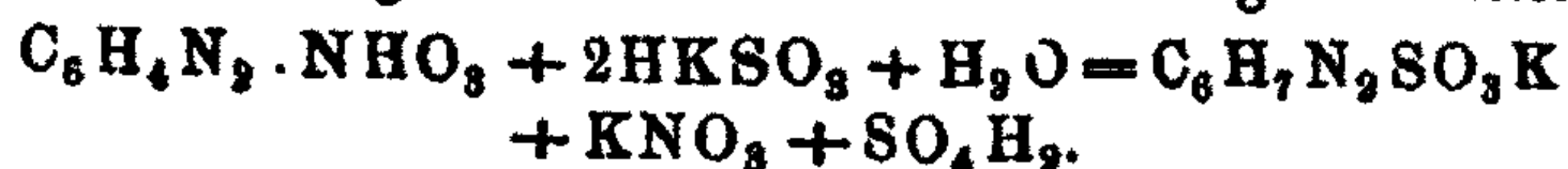
Ich habe Hrn. Peter Römer veranlasst, das Verhalten einiger Diazoverbindungen gegen schweflige Alkalien näher zu untersuchen, wobei er zu folgenden Resultaten gelangte.

Das salpetersaure Diazobenzol löst sich in einer Auflösung von saurem schwefligem Kali leicht auf; die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei, färbt sich zuerst roth, dann orange, während schweflige Säure frei wird. Beim Verdampfen geseht die Lösung zu einem Brei gelb gefärbter Krystalle. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, worin sie sich reichlicher lösen als in kaltem, erhält man farblose, glänzende, dünne Krystallschuppen eines Kalisalzes. Es enthält 7,8 pCt. bei 120° entweichendes Krystallwasser. Das bei 120° getrocknete Salz entspricht der Formel $C_6H_7N_2SO_3K$.

	Berechnete Zusammensetzung.	Gefunden.
C	31,9	31,9
H	3,1	3,4
S	14,2	14,5
K	17,2	17,1
N	12,4	12,05

Das Krystallwasser entspricht 1 Mol. (ber. 7,4 pCt.).

Die Entstehung des Salzes erklärt sich nach folgender Gleichung:



Die freie Schwefelsäure veranlasst die Entwicklung von schwefliger Säure.

In kaltem Wasser ist das Salz schwer löslich, in Weingeist so gut wie unlöslich. Beim Erhitzen verglimmt es ohne zu verpuffen. Beim Glühen mit Natronkalk entweicht weder Ammoniak noch Anilin. Durch Kochen mit Salpetersäure tritt der Schwefel als Schwefelsäure aus; er ist also nicht an den Kohlenstoff direct gebunden.

Das Kalisalz lässt sich durch doppelten Austausch mit Chlorbarium leicht in das Barytsalz überführen. Beim Erkalten der heissen vermischten Lösungen scheidet es sich in weissen Krystallen aus. Es enthält Krystallwasser, das bei 115° entweicht. Der gefundene Baryt-

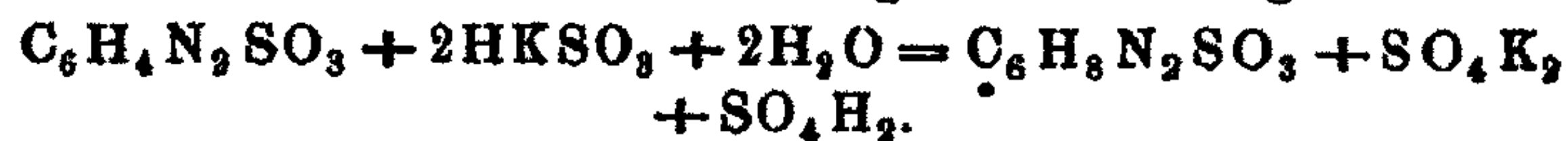
gehalt des getrockneten Salzes (27,4 pCt. Barium) entspricht der Formel: $(C_6H_7N_2SO_3)_2Ba$.

Eine Lösung des Kalisalzes scheidet auf Zusatz von salpetersaurem Silber sogleich weisses, pulverförmiges, metallisches Silber aus, während die Flüssigkeit sich gelb färbt. Beim Eindampfen werden hübsche, stark glänzende, gelbe Krystallblätter eines Silbersalzes erhalten, welche bei gelindem Erhitzen verpuffen. Ihre Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Das Kalisalz reducirt auch Quecksilber- und Kupferoxydsalze.

Die Diazobenzolsulfosäure*) verhält sich gegen saures schwefligsaures Kali zunächst in gleicher Weise; sie löst sich unter gelber Färbung der Flüssigkeit und Entwicklung von schwefliger Säure auf; das hierbei sich bildende Kalisalz liess sich aber wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht gut von dem gleichzeitig entstehenden schwefelsauren Kali trennen. Hr. Römer kochte daher die Lösung zur Zerstörung des noch überschüssigen schwefligsauren Alkali's mit Salzsäure und verdampfte zur Krystallisation. Die zuerst anschliessenden Krystalle sind durch schwefligsaures Kali verunreinigt; durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Weingeist werden sie rein erhalten. Man erhält so farblose, stark glänzende Nadeln oder Blättchen, die kein Krystallwasser enthalten. Sie lösen sich schwer in kaltem Wasser, reichlich in kochendem Wasser, wenig in Weingeist. Sie reagiren sauer und lösen sich in kohlensauren Alkalien unter Entwicklung von Kohlensäure. Beim Erhitzen verbrennen sie ohne Rückstand. Die Analyse führte zu der Formel $C_6H_8N_2SO_3$.

	Berechnet.	Gefunden.
C	38,3	38,0
H	4,3	4,5
S	17,0	17,3

Die Säure entsteht daher nach folgender Gleichung:



Die hierbei frei werdende Schwefelsäure verursacht die beobachtete Entwicklung von schwefliger Säure. Beim Kochen mit Salpetersäure tritt der Schwefel nicht als Schwefelsäure aus. Beim Erhitzen mit Natronkalk wird nur die Hälfte des darin enthaltenen Stickstoffs als Anilin (oder Ammoniak) erhalten.

Von den Salzen dieser Säure wurden bis jetzt nur das Baryt- und Bleisalz dargestellt. Ersteres durch Kochen mit kohlensaurem Baryt erhalten, bildet lange, spießförmige Krystalle von hellgelber

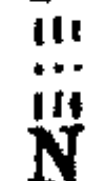
*) Vgl. Schmitt, Ann. Chem. Pharm. CXX, 138.

Farbe, die bei 115° 15 pCt. Wasser verlieren. Das getrocknete Salz enthielt 26,9 pCt. Barium, entsprechend der Formel $(C_6H_7N_2SO_3)_2Ba$ (berechnet 26,8 pCt.). Der Krystallwassergehalt entspricht 5 Mol. Das Bleisalz, wie das Barytsalz dargestellt, bildet kleine, weisse Krystalle von der Formel $(C_6H_7N_2SO_3)_2Pb + 2H_2O$. Gefunden wurden 5,8 pCt. Krystallwasser und 35,1 pCt. Blei. Die Formel verlangt 5,8 pCt. Wasser und 35,6 pCt. Blei.

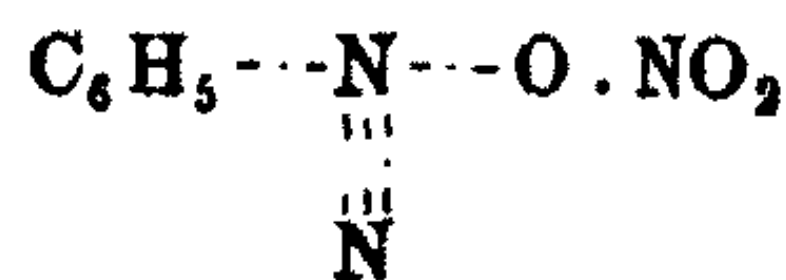
Die Lösung der Säure scheidet auf Zusatz von salpetersaurem Silber sogleich metallisches Silber in Gestalt eines weissen Pulvers aus. Ebenso wird Quecksilberlösung sogleich reducirt.

Die Salze dieser Säure sind daher den Salzen der Säure aus salpetersaurem Diazobenzol isomer, enthalten aber den Schwefel inniger gebunden.

In Betreff der Constitution der beiden Säuren möchte ich Folgendes bemerken. Die meisten Chemiker nehmen an*), dass die Diazokörper die 2werthige Gruppe $-N=N-$ enthalten; das salpetersaure Diazobenzol erhält z. B. die Formel $C_6H_5-N=N-NO_3$. Dieselbe Constitution wird auch den Azoverbindungen zugeschrieben**) z. B. Azobenzol $C_6H_5-N=N-C_6H_5$. Es scheint mir nun sehr unwahrscheinlich, dass diese so ganz verschiedenes Verhalten zeigenden Stickstoffverbindungen eine analoge Constitution besitzen. Insofern für die Azokörper nach ihrem Verhalten die Bindung $-N=N-$ wahrscheinlich ist, möchte für die Diazokörper die Bindung



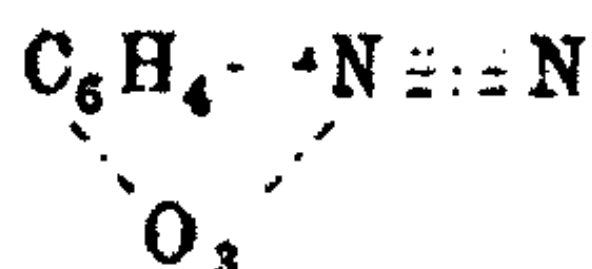
denkbar erscheinen. Das eine Stickstoffatom wäre darin fünfwerthig, das andere dreiwerthig. Für das salpetersaure Diazobenzol kann man hiernach schreiben:



Es entsteht aus salpetersaurem Anilin $C_6H_5-NH_3-O.NO_2$ und NO_2H , indem die drei Wasserstoffatome des Phenylammoniums durch N ersetzt werden. Die durch schwefligsaures Kali daraus entstehende Verbindung erhält hiernach die Formel:



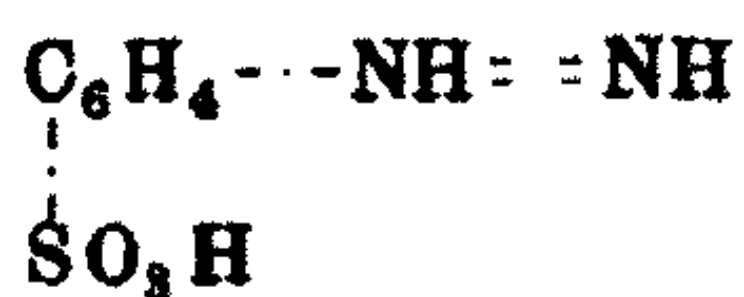
Der sogenannten Diazobenzolsulfosäure (welche übrigens keine Salze bildet) gebe ich die Formel:



*) Vgl. Kekule's Lehrbuch der org. Chemie II, 717.

**) Vgl. Kekule's Lehrbuch der org. Chemie II, 689.

und das daraus entstehende Reductionsproduct erhält hiernach die Formel:



Würzburg, 8. October 1871.

233. G. Krämer und A. Pinner: Noch ein Wort über den „Vorlauf“

(Eingegangen am 16. October.)

Im letzterschienenen Heft dieser Berichte hat Hr. Kekulé*) einen kurzen Aufsatz: „Weitere Erfahrungen über den sogenannten Vorlauf der Spiritusfabrikation“ veröffentlicht, wobei er einige unserer Angaben über denselben Gegenstand**) einer Kritik unterzieht und uns veranlasst, noch einmal darauf zurückzukommen. Hr. Kekulé hat eine von Weinzierl begonnene Untersuchung über den Vorlauf eines aus Rübenzuckermelasse erzeugten Spiritus fortgesetzt und darin Aldehyd, Paraldehyd und Metaldehyd aufgefunden. Er giebt nun an, dass wir die Gegenwart von Metaldehyd übersehen haben, dass ferner das von uns gefundene Acetal wahrscheinlich nur Paraldehyd gewesen sei und dass endlich unsere Annahme, der Aldehyd erzeuge sich durch das Passirenlassen des Rohspiritus durch Kohlenfilter (um die hochconstituirten, unangenehmen, geringen Beimengungen des Spiritus zu zerstören), wahrscheinlich falsch sei, dass der Aldehyd sich bereits bei der Gährung bilde, weil die Gegenwart salpetersaurer Salze in der Melasse zuweilen die salpetrige Gährung hervorrufe und der leicht oxydirbare Alkohol durch die sich zersetzende Salpetersäure in Aldehyd umgewandelt werden müsse.

Was nun zunächst den ersten Punkt betrifft, so haben wir freilich des Metaldehyds nicht Erwähnung gethan, obgleich wir ihn oft sich haben ausscheiden sehen. Aber auch Paraldehyd, den wir in grossen Mengen erhalten haben, haben wir nicht besonders hervorgehoben, weil wir mit dem Nachweis der Anwesenheit des Aldehyds uns begnügen und die Gegenwart des Paraldehyds und Metaldehyds als selbstverständlich voraussetzen zu müssen glaubten, da der Aldehyd sich bekanntlich ausserordentlich leicht in Paraldehyd umsetzt und dabei stets eine geringe Menge Metaldehyds erzeugt wird. Wir haben bedeutendere Quantitäten von Metaldehyd in Händen gehabt und

*) Kekulé, diese Berichte IV. 718.

**) G. Krämer und A. Pinner, diese Berichte XI. 401, III. 75.

mancherlei Versuche damit angestellt. So haben wir namentlich seine Molekulargröße im Dampfzustande in zahlreichen Bestimmungen ermittelt. *)

Hr. Kekulé hat ferner unsere Angaben betreffs der Gegenwart des Acetals angezweifelt und betrachtet es als wahrscheinlich, dass wir uns einer Verwechslung des Paraldehyds mit Acetal schuldig gemacht haben. Abgesehen von der Differenz im Siedepunkte (Acetal siedet bei 105°, Paraldehyd bei 125°) sind beide Körper in ihrer Zusammensetzung und ihrer Molekulargröße so verschieden, dass ein Zusammenstellen der von uns gefundenen Zahlen mit denen jedes der beiden Substanzen sofort die Annahme einer Verwechslung ausschliessen muss:

Acetal	Versuch	Paraldehyd
C = 61.01%	60.4%	54.54°
H = 11.86%	11.85%	9.09%
Volungewicht = 59	57.8	66

Wir geben aber in unserer zweiten Veröffentlichung in diesen Berichten (III. 76) selbst an, dass Acetal sich zuweilen im Vorlauf befinde. Wir haben nämlich damals die Ursachen der Anwesenheit von Acetal nicht gekannt und enthielten uns auch jeder Speculation darüber. Allein Versuche nach dieser Richtung hin haben uns die für den ersten Augenblick auffällende Erscheinung, dass Acetal, welches erst bei 105° siedet, sich im Vorlauf des Spiritus, der also unter 78° überdestillirt sein muss, sich befinde, völlig aufgeklärt. Aldehyd und Alkohol vereinigen sich auch bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit (einigen Monaten) zu Acetal. Der Vorlauf, welchen wir zuerst der Untersuchung unterwarfen, hatte ein halbes Jahr gelagert, wir konnten also bedeutende Mengen von Acetal darin auffinden, später untersuchten wir frischeren Vorlauf und fanden Acetal nicht mehr. In der Schering'schen Fabrik in Berlin sind, wie uns Hr. Dr. Schäffer mittheilt, aus unserem ersten Vorlauf durch Fractionirung viele Pfunde Acetal erhalten worden.

Endlich ist die von Hrn. Kekulé aufgestellte Hypothese, der Aldehyd erzeuge sich schon bei der Gährung durch den oxydirenden Einfluss der Salpetersäure für die von uns untersuchten Arten des Vorlaufs aus Kartoffelspiritibus kaum zulässig, da der Gehalt von salpetersauren Salzen in den Kartoffeln zu verschwindend klein ist, um die bedeutenden Mengen Aldehyd zu liefern. Zudem beobachtet man stets eine bedeutende Erwärmung der Kohlencylinder, beim Durchpassiren des Spiritus durch dieselben, es muss also chemische Action eintreten und es ist kein Grund vorhanden, die oxydirende Wirkung frisch ausgeglühter Holzkohle auf Alkohol zu bezweifeln.

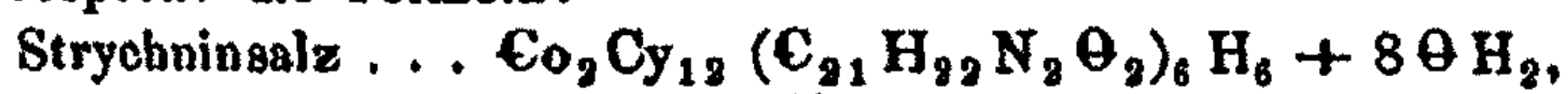
*) Hr. Hofmann hat inzwischen einige unserer Resultate veröffentlicht (diese Berichte III. 590).

Zum Schluss sei uns gestattet, noch ein Wort über den Metaldehyd zu sagen. Der Metaldehyd der Aethylreihe entspricht bekanntlich vollkommen dem bis jetzt einzig bekannten Aldehyd der Methylreihe. Wie dieser ist er bei gewöhnlicher Temperatur fest, wird in den Gaszustand übergeführt monomolekular^{*)} und wird beim Abkühlen nur zum Theil wieder fest. Der Methylmetaldehyd giebt mit Ammoniak eine eigenthümliche Verbindung $C_6H_{12}N_4$, welche Butlerow^{**)} dargestellt hat; Versuche eine entsprechende Verbindung in der Aethylreihe darzustellen, schlugen bis jetzt fehl. Selbst auf 120° im geschlossenen Raume mit Ammoniak erhitzt, bleibt der Metaldehyd unverändert. Nichts desto weniger glauben wir, dass beide Aldehyde bei gewöhnlicher Temperatur hexamolekular seien, wozu die erwähnte Verbindung des Methylaldehyds zu berechtigen scheint. Wir haben jetzt etwas mehr Metaldehyd und werden unsere Versuche nach dieser Richtung hin wieder aufnehmen.

Correspondenzen.

234. W. Gibbs aus Cambridge (Amerika), am 5. August 1871.

Hr. R. H. Lee hat neue Bestimmungen der Atomgewichte des Kobalts und des Nickels geliefert. Die Arbeit wurde in meinem Laboratorium ausgeführt. Die angewandten Methoden stimmten im Principe mit denen von Weselsky und von Sommaruga überein. Es wurde zunächst reines Kobaltidcyanid-Baryum bereitet und aus diesem durch doppelte Zersetzung mit schwefelsaurem Strychnin und schwefelsaurem Brucin die Kobaltidcyanide dieser Basen erhalten. Diese Salze haben respectiv die Formeln:

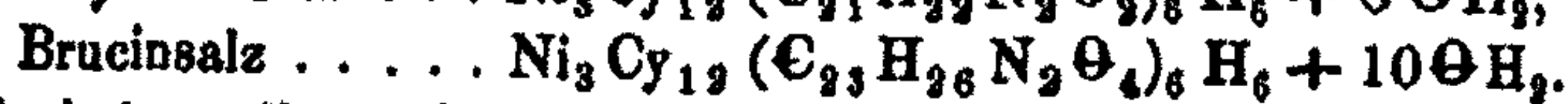
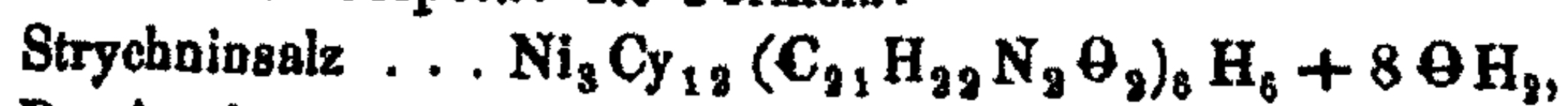


Sie haben eine blaugelbliche Farbe; lösen sich leicht in heissem Wasser und krystallisiren fast vollständig aus der Lösung beim Erkalten. Behufs der Analysen wurden die Salze vorsichtig in einem Platintiegel durch eine von oben herab angewandte Hitze verkohlt. Darauf wurde die Kohle zuerst in der Luft und nachher in Sauerstoff abgebrannt und das Metalloxyd endlich in reinem Wasserstoff geglüht. Aus sechs Analysen des Strychninsalzes erhielt Hr. Lee im Mittel für das Atomgewicht des Kobalts die Zahl 59,05 mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0,15$.

^{*)} Unsere Dampfdichtebestimmungen fielen stets zu hoch aus, zwischen 24 und 26 statt 22 und ist dies vielleicht der Bildung einer geringen Menge Paraldehyd zuzuschreiben.

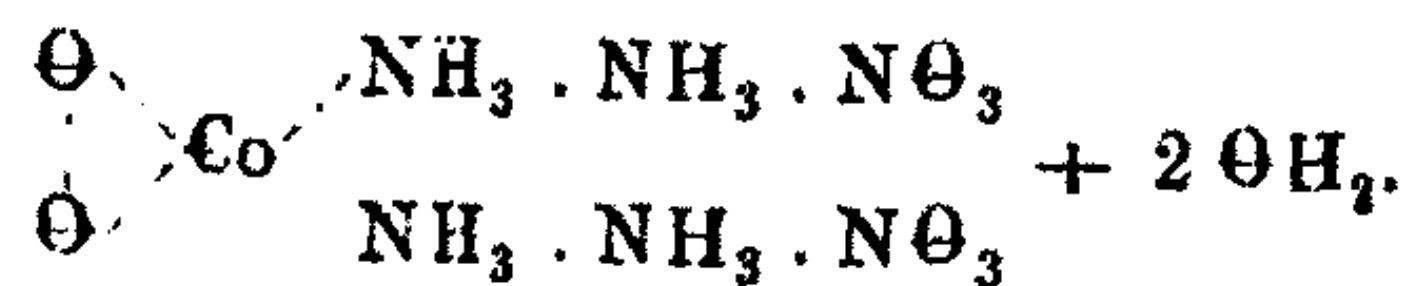
^{**)} Butlerow, Ann. Chem. Pharm. 115. 322.

Sechs Analysen des Brucinsalzes ergaben die Zahl 59,15 mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0,14$. In einer zweiten Reihe bestimmte Hr. Lee die Menge des Kobalts in gewogenen Mengen von reinem Purpureo-Kobalt-Chlorid. Das Salz wurde in einem Porzellantiegel mit besonderen Vorsichtsmaasregeln in einem Strome von reinem Wasserstoff geglüht. Das Mittel von sechs Analysen ergab für das Atomgewicht die Zahl 59,09 mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\mp 0,01$. Das Mittel aus allen 18 Bestimmungen führt auf die Zahl 59,10. Das Atomgewicht des Nickels wurde in gleicher Weise aus den Nickelcyaniden des Strychnins und des Brucins bestimmt. Diese Salze haben respectiv die Formeln:



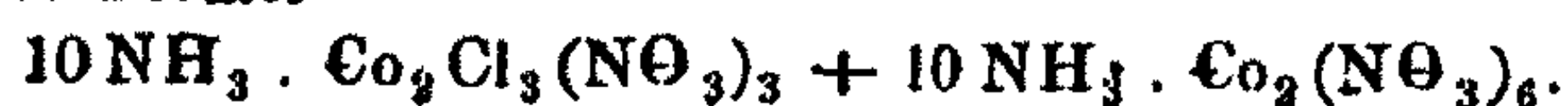
Sie haben alle beide eine gelbliche Farbe und krystallisiren sehr leicht und vollständig aus ihren Lösungen. Sie wurden durch wiederholte Umkrystallisirung gereinigt. Sechs Analysen des Strychninsalzes ergaben als Atomgewicht des Nickels die Zahl 58,04, mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0,12$. Sechs Analysen des Brucinsalzes führten auf die Zahl 57,98. Das Mittel aus diesen 12 Bestimmungen ist 58,01.

Die Fortsetzung meiner Untersuchungen über hexatomige Verbindungen des Kobalts hat einige neue Resultate geliefert. Es hat sich ergeben, dass das von Geuther und mir beschriebene wasserfreie salpetersaure Rosekobalt ein Purpureokobaltsalz ist. Ich schreibe seine Formel empirisch $\beta (\text{NH}_3)_4 \text{Co}_2 (\text{NO}_3)_6$. Das von Geuther und mir erwähnte Salz $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2 \text{O}_3 \cdot 2 \text{NO}_5 + 7 \text{HO}$, nach der alten Schreibweise, ist ebenfalls ein Salz der β - oder Purpureokobalt-Reihe und hat die Formel $\beta \cdot 10 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{NO}_3)_2 + 6 \text{OH}_2$. Ich habe ausserdem ein chromsaures Purpureokobalt mit der Formel $\beta \cdot 10 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{CrO}_4)_2 + 6 \text{OH}_2$ so wie auch ein saures Salz mit der Formel $\beta \cdot 10 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2 (\text{Cr}_2 \text{O}_7)_3 + 5 \text{OH}_2$ erhalten. Beide krystallisiren schön in orangerothern Schuppen. Unter dem Namen Nitrat d'Oxycobaltiaque hat Fremy ein olivengrünes Salz beschrieben, welches nach ihm die Formel $5 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2 \text{O}_4 \cdot 2 \text{NO}_5 + 2 \text{HO}$ besitzt. Ich habe dieses Salz in grosser Menge nach einer neuen Methode bereitet und gebe ihm nach meinen Analysen die Formel $\text{Co} \cdot \text{O}_2 \cdot (\text{NH}_3)_4 (\text{NO}_3)_2 + 2 \text{OH}_2$, indem ich die Structurformel schreibe:



Nach meiner Formel sollte das Salz bei Behandlung mit Wasser 5,01 % Sauerstoff abgeben. Der Versuch ergab 5,25 %. Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmen mit den von Fremy angegebenen überein.

Ein anderer Körper, welchen ich entdeckt habe, bildet das erste interessante Beispiel einer 12atomigen oder vielmehr di-hexamigen Kobaltverbindung. Dieses merkwürdige Salz wurde gebildet durch die Einwirkung von salpétrigsaurem Natrium auf sogenanntes saures schwefelsaures Purpureokobalt bei Gegenwart von etwas Salzsäure. Es hat die Formel



Das Salz krystallisirt in schönen granatrothen Octaëdern, ist leicht löslich in Wasser und kann unverändert umkrystallisirt werden. Es scheint einige Doppelt-Zersetzungen eingehen zu können, doch ist dieses noch nicht ganz sicher. Das Glied, $10 \text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2 \cdot \text{Cl}_3 \cdot (\text{NO}_3)_3$, hoffe ich getrennt zu erhalten. Es wird dann den Typus einer neuen Reihe von Salzen bilden.

In meinem letzten Briefe an die Gesellschaft finde ich einige Druckfehler, die ich gern corrigiren möchte. Man lese gefälligst „S. P. Sharples“ anstatt „S. P. Schaeferle“ und „Ir₂“ anstatt „Ir₂“ in den Formeln der von mir entdeckten Iridiumverbindungen.

235. R. Gerstl: Die Chemie auf der 41. Versammlung der British Association in Edinburg.

Die *British Association for the Advancement of Science* hat dieses Jahr vom 2. bis zum 9. August in der Hauptstadt Schottlands getagt. Es war dies das dritte Mal seit seinem Bestehen, dass der Verein britischer Naturgelehrten im nordischen Athen sich eingefunden hat. Dieser metaphorische Name Edinburg's ist gerechtfertigt durch das in ihm herrschende rege Culturleben, wie nicht minder durch den Charakter seiner äussern Erscheinung, seinen — um mich mineralogisch zu fassen — ganzen Habitus. Betrachtet man Edinburg von Princes Street, mit seinen griechischen Gebäuden inmitten lieblicher Gärten, seiner Aussicht auf Cafton Hill, gekrönt mit der, der Front des Parthenons nachgeahmten, Reihe dorischer Säulen, seiner Ruhe, seinem Freisein von den primären Attributen des Handels und der Industrie — keine schwerrollenden Lastwagen, keine schwarzrauchenden Fabrikschornsteine — so wird man lebhaft gemahnt an eine akademische Stadt in grossem Massstabe. Personen, denen die Verhältnisse bekannt gewesen, hatten den glänzenden Erfolg der heurigen Versammlung vorhergesagt. Wenn das Zusammenströmen zahlreicher Gelehrten, Schönheit des Versammlungsortes, gastfreundliche Liebenswürdigkeit seiner Bewohner ein gelungenes Meeting hervorbringen, so ist dieses 41. als solches zu zählen. Dass der statutorische Zweck, die Wichtigkeit eines Studiums der Naturwissenschaften dem an der

Versammlung persönlich theilnehmenden Publikum an's Herz zu legen diesmal nicht schwer in die Wagschale fiel, ist wohl begreiflich. Die Schotten, und insbesondere die hochintelligenten Bewohner Edinburg's bedürfen keiner solchen Mahnung. Es war somit die heurige Versammlung eine Art von Familienfest, — man fühlte sich ganz und gar daheim. Aber ausser den Annehmlichkeiten bot Edinburg noch den nicht genug zu schätzenden Vortheil, geeignete Localitäten für Empfang, Vorträge u. s. w. zu besitzen. Die schöne gothische, an historischen Erinnerungen so reiche Halle des Obersten Landesgerichtshofes mit all den dieselbe umgebenden Sälen, Gängen, Stuben bildete einen ausgezeichneten Platz für den Empfang der Gäste, deren Lese- und Schreibkabinette, die Post- und Telegraphenbureaus, welche speziell für die Bequemlichkeit der Associations-Mitglieder etablirt wurden, u. s. w. Nicht fünf Minuten Weges hievon ist das Universitätsgebäude, das mit seinen um ein Viereck herumgelegenen Hörsälen genügende Räumlichkeit für die Sitzungen aller Sectionen darbot. Man hatte somit, um von einem wissenschaftlichen Departement in ein anderes zu kommen, nicht nöthig durch Kreuz- und Querstrassen umherzuirren. Schliesslich, für die Discurse und allgemeinen Vorlesungen, stand der grosse, luft- und lichtreiche Musiksaal zur Verfügung. Hier versammelte sich am Abende des 2. August eine glänzende Gesellschaft von wohl über 2000 Herren und Damen um mit gespannter Aufmerksamkeit dem zu lauschen, was Sir William Thompson, der diesjährige Präsident, über den derzeitigen Zustand der Naturwissenschaften zu sagen hätte. Aus der gehaltvollen Anrede werde ich natürlich nur jene Punkte hervorheben, deren Mittheilung in den Plan der „Berichte“ sich fügt. Ueber die Methoden wissenschaftlicher Forschung sprechend, betonte Redner die Wichtigkeit quantitativer Beobachtungen. „Genaue und minutiöse Messungen erscheinen der nicht-wissenschaftlichen Einbildungskraft eine minder erhabene und würdige Arbeit als Forsuchen nach etwas Neuem. Allein beinahe all die grössten Entdeckungen in den Wissenschaften waren die Ergebnisse geduldiger Arbeit im Ordnen numerischer Resultate. Die Legende, dass ein fallender Apfel Newton auf die Theorie der Schwerkraft geleitet hätte, ist recht schön, — doch wir wissen als positiv, dass der grosse Genius erst durch das Verfolgen einer langen Kette von mathematischen Berechnungen auf jene Idee gebracht wurde. Faradays Entdeckung der specifischen Inductionsfähigkeit war die Frucht mühsam-geauer Messungen electricischer Kräfte. Joule's thermo-dynamisches Gesetz basirt einfach auf ungemein zarter Wärmemessung. Andrews fand die Continuität zwischen dem gasförmigen und dem flüssigen Zustande der Körper nur durch jahrelanges, schwierig auszuführendes Messen von, dem freien Auge nahezu unsichtbaren, Erscheinungen.“ Hieran schlossen sich Bemerkungen über Messen von Licht und Electricität

und dann kamen Betrachtungen über die molekulare und atomistische Theorie. „Die grösste bisherige Errungenschaft in der molekularen Lehre der Eigenschaften des Stoffes ist die kinetische Theorie der Gase. Schattenhaft entworfen von Lucretius, definitiv ausgesprochen von Daniel Bernoulli, weiter entwickelt von Herapath, wurde sie vollkommen realisiert von Joule und auf ihre heutige Höhe gebracht von Clausius und Maxwell. Natürlich ruht diese Theorie auf der Annahme von Atomen. Nun ist aber unser Begriffsvermögen nicht zufrieden gestellt, wenn Wärme, Licht, Electricität, Magnetismus, Diffusion und Elasticität in Gasen, Flüssigkeiten und Festem durch numerische Statistik von Atomen erklärt werden, so lange die Kenntniss der Natur des Atoms selbst auf blossen Hypothesen beruht. Wenn die Theorie, deren Grundzüge durch die Arbeiten von Clausius und Maxwell gezogen sind, vollendet sein wird, so werden wir die grosse Frage: Was ist des Atoms Inner-Mechanismus? zu confrontiren haben. Die Antwort hierauf muss nicht blos die atomistische Elasticität, durch welche, nach Stokes, das Atom chronometrisch vibriert, erklären, sondern auch Aufschluss geben über chemische Affinität und über die qualitativen Unterschiede der Elemente, — beide Gegenstände zur Zeit noch vollständige Mysterien in der Wissenschaft. Helmholtz's vorzügliche Theorie der Wirbelbewegung in einem von Reibung freien Fluidum mag als Wegweiser angesehen werden, dem folgend man zu einer deutlicheren Vorstellung über das Wesen der Atome gelangen dürfte. Wir hegen die Hoffnung eines Tages das wirkliche Gewicht eines Atoms zu wissen, — nicht das relative Gewicht mehrerer Atome, sondern die Anzahl derselben in einem gegebenen Volume irgend eines Körpers; die Gestalt und die Bewegung aller Theile eines Atoms, und ihre gegenseitigen Entfernungen zu kennen; die Bewegungen, welche Wärme, Licht, Electricität hervorbringen, durch geometrische Figuren zu versinnbildlichen, und endlich das Medium selbst, worin die Atome schwingen, näher zu verstehen. Wird das erreicht sein, so werden wir in Bewunderung über das Kreisen der winzigen Atome für eine Weile den Lauf der Planeten und die Musik der Sphären unbeachtet lassen.“ Diese letztern zwei Perioden waren Citate aus einem vor einiger Zeit anonym erschienenen Artikel über Lucretius' Atomtheorie. Thompson fuhr dann fort: „Noch bevor dies geschrieben war, hatten Loschmidt in Wien, etwas später Stoney hier zu Lande, und jüngst ich selbst, alle drei unabhängig von einander, gezeigt, wie aus der kinetischen Theorie die Grösse der Atome zu deduciren wäre. Diese dreifache Coincidenz gesonderten Speculirens ist werthvoll als Bekräftigung einer Schlussfolgerung, welche all dem entgangen ist, was bisher als allgemein gültige Meinung über die Dimensionen der molekularen Structur bestand. Chemiker sprachen von Atomen als unendlich klein und unendlich

zahlreich; Einige dachten sie als unendlich harte raum-füllende Körper, Anderen waren sie die mystischen Kräfte-Centren von Boscovich. Aber jetzt fassen wir ein Atom als ein Stück Stoff von messbarer Ausdehnung, bestimmter Form, gesetzmässiger Bewegung und Handlung, — begreifliche Objecte für wissenschaftliche Forschung.“ Die Spectroscopie, die Früchte, welche ihre Anwendung auf die Beobachtung der Himmelskörper getragen, was ferner von ihr zu erwarten; die Quellen der Wärme der Sonne; Meteore und Kometen, Prof. Taits neue Theorie über deren Natur, — all dies wurde in ausgedehnter und, wie ich wohl kaum erst zu sagen brauche, meisterhafter Weise vom Redner behandelt. Gegen das Ende wurden dann die wichtigern biologischen Fragen berührt. Da Thompson hier mit einer ausserordentliches Aufsehen erregenden Hypothese auftrat, so sei mir gestattet derselben in wenigen Worten zu erwähnen. Nachdem er gezeigt, wie alle unsere Erfahrungen dahin deuten, dass Leben blos von Leben komme, nicht *de novo* entstehe, warf er die Frage auf: „Wie denn erschien Leben auf der Erde? Wenn wir die physikalische Geschichte unseres Planeten auf strict dynamischen Principien rückwärts verfolgen, so kommen wir zu einer rothglühenden, geschmolzenen Kugel, auf welcher sicherlich kein Leben existiren konnte. Als nach ihrer Abkühlung die Erde fähig war Leben zu herbergen, war eben nichts Lebendiges auf ihr. Ist es nicht möglich, und wenn möglich, nicht wahrscheinlich, dass unter den vielen Tausenden, ja Millionen von kleinen Meteoriten, die auf die Erde kamen und noch kommen, einige derselben Träger lebendigen Keimes sein mochten? Da wir die Vermuthung hegen, dass die meisten Meteorite, wenn nicht eben alle, Fragmente grösserer Massen, die in Collision geriethen, seien, und da wir mit Zuversicht glauben, dass es ausser unserer Welt noch viele andere giebt, auf denen Leben herrscht, so ist die Idee der saamen-übertragenden Meteoriten, wenngleich wild-phantastisch, doch nicht unwissenschaftlich.“

Mit dem, in vielen Beziehungen originellen Discourse war die heutige Versammlung inaugurirt. Am nächstfolgenden Tage begannen die Sectionssitzungen, die, wie üblich, von den respectiven Präsidenten mit längeren Anreden eröffnet wurden.

Ueber unsere Abtheilung, Section B., — die eine geringere Zahl in- und ausländischer Chemiker von Bedeutung aufwies als manches frühere Meeting — präsidirte Prof. Andrews aus Belfast. In seiner Ansprache revidirte er nicht blos die chemischen Errungenschaften des abgelaufenen Jahres, sondern er griff hier und da etwas weiter zurück, um einen vollern Blick über die Fortschritte in gewissen Richtungen zu geben. Er begann mit einigen Bemerkungen über das Wiederaufleben der Phlogistontheorie. „Die Lehre vom Phlogiston, entworfen von Becher und entwickelt von Stahl vor bereits zwei

Jahrhunderten, war nicht so ganz auf Irrthum begründet, — im Gegentheil, sie war eine Vorauserkenntniss des in physikalischen und chemischen Veränderungen eine so wichtige Rolle spielenden Prinzipes der Energie. Die Phlogiston-Schule irrte blos darin, dass sie das Phlogiston nur mit einem der sich verbindenden Körper in Zusammenhang dachte, anstatt zu erkennen, dass es durch die Verbindung aller eliminirt wird. Prof. Crum Brown, der Erste, der diese Ansicht über jene alte Theorie aussprach, sagt „es unterliegt keinem Zweifel, dass die Chemiker des 17. Jahrhunderts potentielle Energie meinten, wenn sie von Phlogiston sprachen,“ und Volhard sagt scherzweise, dass „Phlogiston und latente Wärme, die einst feindlich einander gegenüber standen, Frieden schlossen und die gemeinsame Bezeichnung Energie annahmen.“ Doch bemerkt Prof. Odling sehr richtig, dass „wir im Erklären phlogistischer Schriften im Lichte moderner Lehren den Autoren jener Werke nicht den gegenwärtig herrschenden präzisen Begriff von Energie zuschreiben müssten, wenn gleich es sicher ist, dass die Phlogistiker die Kenntniss einer naturwissenschaftlichen Wahrheit besaßen, welche, in der zwischenliegenden Periode ganz ausser Acht gelassen, seither in definitiver Gestalt wieder erschienen ist.“ Was immer aber der wirkliche Werth von Stahl's Ideen sei, keine Unklarheit herrscht über die Bedeutung der Epoche machenden Entdeckungen Black's. Ein Versuch in jüngster Zeit, die Arbeiten Black's und seiner grossen Zeitgenossen, Priestley, Scheele und Cavendish, zu ignoriren, und die Grundlagen der modernen Chemie Lavoisier allein zuzuschreiben, ist kürzlich von Crum Brown, dem Nachfolger im Lehrstuhle Black's, als unbaltbar erwiesen worden.“ Prof. Andrews erwähnte sodann, dass er beim Durchsehen der, in Privathänden befindlichen, Correspondenz Black's auf drei Originalbriefe Lavoisier's gekommen wäre. In diesen Briefen spricht Lavoisier zu Black wie ein Jünger zu seinem Meister, dessen Arbeiten eine vollständige Revolution in der Wissenschaft hervorgerufen haben. Diese Briefe, aus denen bisher nur einige wenige Auszüge veröffentlicht worden sind, werden bald vollständig in Druck erscheinen.

„Unter den Gegenständen in allgemeiner Chemie dürften wenige so anziehend sein wie das Verhältniss zwischen der chemischen Constitution eines Körpers und seiner lichtbrechenden Kraft.“ Redner skizzirte dann, wie Newton's Formel für das Refractionsvermögen $\frac{h^2 - 1}{d}$ durch den von Gladstone und Dale aufgestellten einfachern Ausdruck $\frac{h - 1}{d}$ ersetzt worden sei. Es ist nicht nöthig näher hierauf einzugehen, da dies vor einiger Zeit ausführlich in diesen Blättern

erörtert worden ist.^{*)} Was Prof. Andrews über Bunsen's Eis-Calorimeter, Tyndall's Experimente über die actinischen Strahlen, Thomsen's thermische Untersuchungen, die photo-chemischen Beobachtungen von Roscoe und später von Roscoe und Thorpe, Hunter's Versuche über die Absorption verschiedener Gase durch Kohle, Roscoe's klassische Arbeit über Vanadium, Sainte-Claire Deville's Dissociations-Experimente, Reynold's neue Gruppe von Colloïdkörpern u. s. w. bemerkte, kann aus oben angeführtem Grunde ebenfalls übergangen werden. Die Revue der Arbeiten im Gebiete der organischen Chemie braucht sicherlich auch nicht wiedergegeben zu werden, — der Reichthum der diesbezüglichen Originalmittheilungen in den „Berichten“ macht es überflüssig. Dieser Theil der Anrede schloss mit Ausdrücken der Bewunderung für die Talente und die Ausdauer, mit welchen die Arbeiten in diesem ausgedehnten Felde verfolgt werden. Ich will diese flüchtige Skizze von Andrews' Vortrag mit seinen Bemerkungen über den gegenwärtigen Zustand der Gährungs-Theorie zu Ende bringen. „Vor 34 Jahren schon bewiesen Cagniard de la Tour und Schwann durch unabhängig von einander geführte Beobachtungen, dass die Hefezellen organisirte; der Vermehrung durch Keimung fähige, Körper seien, und nahmen als höchst wahrscheinlich an, dass die in der Gährung auftretenden Erscheinungen durch die Entwicklung oder die lebendige Thätigkeit jener Zellen hervorgerufen würden. Diese Ansichten, für einige Zeit in Vergessenheit gerathen, wurden durch Pasteur's ausgezeichnete Arbeiten wieder an's Licht gebracht und noch weiter entwickelt. Pasteur behauptet, dass jede Gährung von physiologischen Erscheinungen begleitet sei, dass die Hefe eine Pflanze sei, welche ihre Nahrung aus der gährenden Flüssigkeit ziehe, — doch versucht er nicht den unmittelbaren Grund der Spaltung des Zuckers in der Alkoholgährung zu erklären. Williamson, der über diesen Gegenstand vor Kurzem einige höchst interessante Vorlesungen — in denen er Pasteur's Ansichten folgte — gehalten, ist sogar geneigt die Hefe als Thier, nicht als Pflanze, anzusehen. Liebig leugnet den directen Einfluss der vitalen Thätigkeit der Hefe, welche zu ihrer Entwicklung und Vermehrung von der Gegenwart ganz anderer Nahrung, als der Spaltungsproducte der Gährung, abhängt; man müsse in der Erklärung der Fermentationsvorgänge den vitalen Prozess von der chemischen Thätigkeit getrennt halten. Nach Liebig ist die Gährung eine durch die Thätigkeit der Hefe eingeleitete molekulare Bewegung, analog dem durch die Wärme bewerkstelligten Aufbrechen gewisser organischer Verbindungen. Baeyer, welcher annimmt, dass in der Alkohol- und Milchgährung ein Theil der Verbindung reducirt, ein anderer

^{*)} Diese Berichte III. 248.

oxydirt wird, adoptirt Liebig's Ansichten. In einem Punkte stimmen aber Alle überein, darin nämlich, dass die Gährung durch das Absterben der Hefe sogleich eingestellt wird. Pasteur gründet auf diese Thatsache den Vorschlag, die Neigung des Weines zur Essig-gährung durch Erhitzen desselben aufzuhalten.

Die verschiedenen Aufsätze, Reporte u. s. w. sollen nun mehr oder weniger abgekürzt in der Reihenfolge, in welcher selbe zum Vortrage gekommen, wiedergegeben werden.

J. Dewar erwähnte sehr flüchtig einiger Experimente über Thermo-Aequivalente der Sauerstoffverbindungen des Chlors.

„Experimente über chemische Dynamik“ von Gladstone und Tribe. In einer frühern Mittheilung*) zeigten die Verfasser, was die chemischen Vorgänge seien, wenn eine Metallplatte in die Lösung eines Metallsalzes gebracht wird. Sie haben jene Beobachtungen weiter geführt. Eine Kupferplatte ward in eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd gestellt, und eine Silberplatte in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd; die Platten wurden durch einen Drath, die Lösungen durch eine poröse Zelle mit einander verbunden. Bald begangen Silberkrystalle auf der Silberplatte sich zu bilden, während das Kupfer in Lösung ging, und nach einigen Stunden war alles Silber aus der Flüssigkeit abgeschieden worden. Der Verlust an der Kupferplatte war beinahe genau so viel, wie aus der Menge des ursprünglich in Lösung gewesenen Silbernitrates berechnet werden konnte. Die theoretischen Zahlen waren 0.412, die thatsächlichen 0.402. Das salpetersaure Kupferoxyd verblieb zum grössten Theile in der Zelle, wo es ursprünglich gewesen; das specifische Gewicht der Lösung war von 1.015 auf 1.047 gestiegen. Ein ähnlicher Versuch ward mit Kupfer und Zink in bezüglich schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Zinkoxyd angestellt. Metallisches Kupfer fand sich auf der Kupferplatte niedergeschlagen, und das specifische Gewicht der Zinksalzlösung hatte entsprechend zugenommen. Um zu erfahren, ob die Menge des herauskrystallisirenden Silbers blos von der Menge des in Lösung befindlichen Silbers abhängt, oder ob nicht auch die Menge des Kupfersalzes, das den zwischenliegenden Raum überbrückte, Einfluss darauf hätte, wurden Experimente gemacht, in denen das Silber-salz constant erhalten, das Kupfersalz aber äquivalentweise vermehrt wurde. Es fand sich, dass die Menge des ausgeschiedenen Silbers zugenommen hatte, — sie war etwa zweimal so viel für eine siebenmal stärkere Kupfersalzlösung, und dass die Wirkung weiterer Zusätze allmählig geringer ward. Dies ist nicht nur mit Kupfersalzen der Fall, sondern mit vielen andern Nitraten, wie ersichtlich aus der folgenden

*) Diese Berichte IV. 565.

Tabelle, welche auch zeigt, dass die Natur des mit der Salpetersäure verbundenen Metalles die Wirkung der Zusätze beeinflusst.

Lösung.	Kupfer aufgelöst.	Zunahme in pCt.
Silbernitrat	0.0703 Gr.	—
„ + 1 Acquiv. Magnesiumnitrat	0.1010 „	43.6
„ „ „ Calcium- „	0.1003 „	42.6
„ „ „ Natrium- „	0.0957 „	36.1
„ „ „ Kupfer- „	0.0965 „	37.2
„ „ „ Kalium- „	0.1047 „	48.9
„ „ „ Strontium- „	0.1040 „	47.9
„ „ „ Cadmium- „	0.1030 „	46.5
„ „ „ Bor- „	0.0987 „	40.3
„ „ „ Blei- „	0.0945 „	34.4

Die Grösse der Platten war 3230 □Mm.; das Volum der Lösung 72 CC., enthaltend 2.8 pCt. salpetersaures Silberoxyd; Temperatur 18° C.; Dauer der Einwirkung 5 Minuten.

„Verhalten übersättigter Salzlösungen“ von C. Tomlinson. Der Autor hat vor einiger Zeit die Theorie*) aufgestellt, dass die Abscheidung von Krystallen aus ihren Lösungen nur durch die Vermittlung eines festen Körpers — es mag oft eben nur ein Staubkörnchen sein — eingeleitet wird. In seiner gegenwärtigen Mittheilung bringt er weitere Thatsachen vor zur Unterstützung obiger Ansicht.

T. Clinsworth's Mittheilung „Ueber neue Fundstätten von Rotheisenstein in Cumberland“ war von bloss lokalem Interesse.

C. Gilbert Wheeler, Professor der Chemie in Chicago, gab eine bündige historische Skizze über den Beginn und die Fortschritte chemisch-wissenschaftlicher Thätigkeit in den Vereinigten Staaten. Der erste öffentliche Unterricht in Chemie wurde 1806 von Silliman in Yale College gegeben. Seitdem ist das Studium der Chemie in den Lehrplan aller besser organisirten Schulen aufgenommen worden. Auch das chemische Fabrikswesen hat bedeutenden Aufschwung erfahren; Artikel, die bis vor Kurzem ganz und gar aus Europa importirt wurden, wie Chininsulphat, Calomel, Brom, Chloroform, werden nunmehr in den Vereinigten Staaten zur vollen Höhe des Bedarfes erzeugt.

„Darstellung von Bleichkalk“**), von H. Deacon. Es ist dies die Anwendung der bekannten Deacon'schen Chlorbereitungs-Methode zur Fabrikation von Bleichkalk in grossem Maassstabe.

„Ueber Regiansäure“, von Dr. Phipson. Die Substanz ist eine der vielen Säuren, welche der Untersucher aus den Früchten der

*) Diese Berichte II, 127.

**) Diese Berichte IV, 862.

Juglans regia, und noch einer andern Wallnussart gewonnen hat. Die grüne Schale der Wallnuss giebt an Benzol einen gelblichen, in federigen Gruppen krystallisirenden Körper ab; Phipson benennt ihn Regianin. Er ist leicht zersetzlich; löst sich in Alkalien zu einer purpurrothen Lösung, aus welcher Säuren einen braunen, flockigen Körper niederschlagen. Wird dieser in schwacher Aetznatronlösung gelöst und hieraus durch Salzsäure niedergeschlagen, so erhält man eine pechschwarze, amorphe Masse, reine Regiansäure. Die Analyse weist ihr die Formel $C_8 H_6 O_7$ zu. Sie scheint aus Regianin durch Oxydation zu entstehen, denn die letztere mit etwas Aetznatron in ein gemessenes Volum Luft gebracht, absorbiert Sauerstoff. Sie verbindet sich mit mehreren Basen zu definirten Salzen.

„Bestimmung des Schwefels in Kohle und in Coak“, von T. C. Calvert. Die hiefür angewendete gewöhnliche Methode besitzt mehrere Fehler, unter andern den, dass der oft mit Kohle auftretende schwefelsaure Kalk durch das Königswasser theilweise in Lösung gebracht wird. Dies giebt dann höhere Zahlen für Schwefel und beeinträchtigt so die Werthschätzung der Kohle, denn der schwefelsaure Kalk ist ohne Schaden für das Eisen in den Hochöfen. Diesem, und weiteren Ungenauigkeiten abzuhelpen, schlägt Hr. Calvert vor, die fein gepulverte Kohle etwa 20 Stunden mit Wasser zu kochen, die Flüssigkeiten abzufiltriren, den Rückstand auf dem Filter rasch mit heissem Wasser zu waschen, dieses Wasser mit dem Filtrate zu vereinigen, und im Filtrerrückstande nun den Schwefel nach der üblichen Weise zu bestimmen. Die so gewonnenen analytischen Zahlen repräsentiren all den Schwefel, der in der Kohle als Schwefeleisen vorhanden gewesen.

„Ueber das Binden organischen Stickstoffs durch Holzkohle“, von E. C. C. Stanford hatte zum Zweck den Beweis zu führen, dass das System der Trockenclosette, in denen Holzkohle statt Erde in Anwendung kommt, grosse Vortheile vor dem der Wasserclosette besässe.

„Verbesserungen in der Chlorometrie“, von J. Smyth. Anstatt der gewöhnlichen trüben Lösung von Bleichkalk wendet der Verfasser eine klare, alkalische Lösung an. Er bereitet selbe durch Mischen von 10 Gr. Bleichpulvers (in Lösung) mit 20 Gr. Natrons (in Lösung), Filtriren vom gebildeten kohlensauren Kalke, Auswaschen desselben, und Auffüllen des Filtrates (dem die Waschwässer zugefügt worden) zu 1 Liter Flüssigkeit. Die mit dieser Lösung erhaltenen chlorometrischen Resultate sind sehr zufriedenstellend. Diese alkalische Lösung wird im Norden Irlands auch zum Bleichen feiner Linnen angewendet.

„Ueber Sorbin“, von Delffs. Diese von Pelouze vor zwanzig Jahren in den Früchten von *Sorbus Aucuparia* entdeckte Substanz, deren Existenz lange in Zweifel gezogen wurde, ist leicht darzustellen, wenn man sich genau an Pelouze's Vorschrift hält. Man

gewinnt dann reichliche Mengen reinen Sorbins, allein die Mutterlaugen besitzen nachher keine Spur der in den Früchten enthaltenen Aepfelsäure. Ferner ist zu bemerken, dass die im ausgepressten Saft bald eintretende Gährung wohl durch die Kohlensäure-Entwicklung, nicht aber durch irgend weingeistigen Geruch zu erkennen ist. Aus diesem Verschwinden von Aepfelsäure und von Alkohol auf der einen Seite, und dem Auftreten von Sorbin auf der andern, schliesst Prof. Delffs, dass in erster Linie äpfelsaures Aethyloxyd sich bilde, und dass dieses dann durch Aufnahme von zwei Aequivalenten Wassers in Sorbin übergehe. Bezüglich der Benennung glaubt der Verfasser, dass Sorbit geeigneter wäre, da die Substanz in eine und dieselbe Gruppe mit Quercit, Dulcit, Mannit u. s. w. gehört.

„Einwirkung von Aldehyd auf die zwei primären Harnstoffe“, von E. Reynolds. Die Wirkung des Dicarbon-Aldehyds der Fettreihe, C_2H_4O , auf gewisse Ammoniakabkömmlinge ist in jüngster Zeit mit Sorgfalt studirt worden. Die Reaction von Aldehyd auf Anilin, beschrieben von Schiff, lehrte, dass die zweiwerthige Gruppe, $(C_6H_4)''$, nach und nach je einen Wasserstoff in einem Doppelmolekül von Anilin unter Abscheidung von Wasser ersetzen könne. Man kennt ferner analoge Reactionen mit Amidn und Aldehyden der aromatischen Reihe. Es schien daher von Interesse, die Einwirkung von Aldehyd auf eine weitere Klasse von Ammoniakabkömmlingen, die Harnstoffe, kennen zu lernen. Die zum Versuche genommenen Substanzen waren Wöhler's Harnstoff, $CO'' \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$, und der vor einigen Jahren vom

Verfasser entdeckte Schwefelharnstoff, $CS'' \begin{matrix} NH_2^*) \\ NH_2 \end{matrix}$. Eine kleine Menge reinen Schwefelwasserstoffs wurde in nahezu wasserfreiem Aldehyde gelöst, und die heiss gesättigte Lösung in einer hermetisch verschlossenen Flasche zwei Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen schieden sich keine Harnstoffkrystalle aus, aber nach zweitägigem Stehen war eine Menge einer klein-krystallinischen Masse an den Wänden der Flasche abgelagert. Die klare Flüssigkeit gab mit Wasser und mit Alkohol einen reichlichen, weissen Niederschlag, der nach Waschen mit kaltem Alkohol, Lösen in heissem Alkohol, und subsequenter Abscheidung aus der abgekühlten Lösung in weissen, mikroskopisch kleinen Krystallen erschien. Die Analyse gab als deren Formel $CS'' \begin{matrix} N(C_2H_4)'' \\ NH_2 \end{matrix}$. Die Reaction verläuft daher nach der Gleichung $OS'' \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + C_2H_4O = CS'' \begin{matrix} N(C_2H_4)'' \\ NH_2 \end{matrix} + H_2O$. Aus der alkoholischen Lösung wurde eine Platin- und eine Goldverbindung erhalten. In dem Vorstehenden ähnlicher Weise wurde gewöhnlicher

*) Diese Berichte II, 44.

Harnstoff mit Aldehyd behandelt — nur wurde das Reinigen des Productes etwas verschieden vom obigen Verfahren ausgeführt. Die Analyse desselben ergab die Formel $\text{CO} \begin{Bmatrix} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4) \\ \text{NH}_2 \end{Bmatrix}$. Es liefert eine Platin- aber keine Goldverbindung. In beiden Harnstoffen ist somit die Hälfte der Wasserstoffe substituierbar. Dr. Reynolds unternahm Versuche, die andern Wasserstoff-Atome durch ein Kohlenhydrat zu ersetzen, aber bisher blieben selbe ohne guten Erfolg. Dieser Umstand, sowie andere wohl bekannte Thatsachen veranlassen den Verfasser den zwei neuen Substanzen die rationellen Formeln $\begin{Bmatrix} \text{NC}_2\text{H}_4 \\ \text{COH} \\ \text{NH} \end{Bmatrix}$ und $\begin{Bmatrix} \text{NC}_2\text{H}_4 \\ \text{CSH} \\ \text{NH} \end{Bmatrix}$ zuzuweisen.

236. Victor Meyer: Die Chemie auf der 44. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Rostock.

Die Aufgabe, über die Thätigkeit einer bestimmten Abtheilung der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu berichten, hat in diesem Jahre grade bei den Arbeiten der chemischen Section ein eignes Interesse. Denn obwohl weniger reich an Mitgliedern, wie in früheren Jahren, und weniger durch die Zahl der eingebrachten Mittheilungen ausgezeichnet, war es der chemischen Section diesmal vergönnt, einer hervorragenden chemischen Entdeckung direkt beizuwohnen, welche in ihrem Schoosse sich vollzog und die sie als erster Zeuge begrüßte, frisch, wie sie gleichsam unter ihren Augen aus dem Laboratorium hervorgegangen war. In der That konnte der Einführende der chemischen Section, Hr. Professor Schulze in Rostock, den Mitgliedern kein schöneres Gastgeschenk entgegenbringen, als seine, seitdem schon in den weitesten Kreisen bekannt gewordene Entdeckung von der Oxydation des reinen Kohlenstoffs zu Mellithsäure. Dennoch bildet diese nur Eine, wenn auch die hervorragendste, aus dem reichen Kranze der Gaben, welche Hr. Prof. Schulze der chemischen Section, die er als Gast in seinem Laboratorium beherbergte, entgegentrug; und wie nicht nur die gelehrten Vertreter der Universität, sondern die ganze Stadt, die braven und gemüthlichen Einwohner des freundlichen Rostock sämmtlich, sich überboten, um durch gastfreies Entgegenkommen und die liebenswürdigste Aufnahme, durch reiche Genüsse, die in gleichem Maasse für Seele und Leib Sorge trugen, den naturforschenden Gästen den Aufenthalt zu einem in jeder Hinsicht angenehmen und erfreulichen zu machen, so hatte namentlich auch die chemische Section in ihrem ersten Vorsitzenden einen bewirthenden Gastfreund gefunden, der nicht müde ward, nicht nur durch seine Festschrift über den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre zu

Rostock, nicht nur in den offiziellen Sectionssitzungen, sondern auch in den im Laufe des Tages oft Stunden lang ausgedehnten zwanglosen Vereinigungen im Laboratorium die anwesenden Chemiker durch Mittheilung zahlreicher, grösserer und kleinerer chemischer Novitäten aus dem reichen Schatze seiner Erfahrungen zu belehren und zu erfreuen.

Die chemische Section constituirte sich, wie üblich, sogleich nach Beendigung der ersten allgemeinen Sitzung am Montag den 18. Sept. im Auditorium des Universitätslaboratoriums. Dieselbe begann, nachdem die Mitglieder einander vorgestellt und Hr. Prof. Schulze zum Vorsitzenden erwählt war, sogleich ihre wissenschaftliche Thätigkeit und zwar eröffnete der Vorsitzende die Reihe der wissenschaftlichen Mittheilungen mit einem Vortrage über die Oxydation des Kohlenstoffs durch Uebermangansäure in alkalischer Lösung. Neben reichlichen Mengen von Oxalsäure und andern noch nicht untersuchten Säuren, erhielt der Redner aus reiner (im Chlorstrom geglüheter) Holzkohle sowie aus Kohle, die durch Glühen von Weinstein, durch Reduction von Kohlensäure mittelst Phosphor u. s. w. dargestellt war, eine Säure, welche er vorläufig als Anthraconsäure bezeichnete, deren Verhalten dem der Mellithsäure sehr nahe kommt und deren Zusammensetzung auch mit der der Mellithsäure übereinstimmt.*) Die freie Säure, das Calcium und Bleisalz wurden analysirt. Einige Versuche, die der Redner mit dieser Säure anstellte, gaben, wie Hr. Professor Baeyer bestätigte, mit dem Verhalten der Mellithsäure übereinstimmende Resultate, der Vortragende bezweifelte indessen die Identität auf Grund gewisser Abweichungen: nach vorläufigen Beobachtungen schien nämlich nasgirender Wasserstoff in saurer Lösung auf die Säure nicht einzuwirken, ferner wurde das Aluminiumsalz amorph erhalten; doch beabsichtigte der Vortragende diese Verhältnisse noch weiter aufzuklären. (S. weiter unten.)

In einer weiteren Mittheilung empfahl der Redner die Anwendung gelatinirender Flüssigkeiten als Lösungsmittel, um allseitig vollkommen ausgebildete Krystalle zu erlangen, und zeigte prachtvoll ausgebildete Krystalle von Zucker, Borax u. a., die sich in Apiin-, Pektin- und Gelatinlösungen frei schwebend abgeschieden hatten.

Die zweite Sitzung der Section fand am 19. Sept. unter dem Vorsitze des Hrn. Prof. Baeyer statt. Der Vorsitzende dankt Hrn. Prof. Schulze für die freundliche Aufnahme und die Bereitwilligkeit, mit welcher derselbe das chemische Laboratorium zur Disposition gestellt; auf seine Aufforderung drückt die Versammlung ihre Anerkennung durch Erheben von den Plätzen aus. Hr. Prof. Schulze sprach sodann über das von ihm modifizierte Schlösingsche Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser, welches, wie er

*) Auch aus Graphit wurde dasselbe Product erhalten.

durch Versuche erläuterte, in sehr kurzer Zeit mit grosser Genauigkeit die Menge der im Wasser gelösten Nitrats ergibt. Das zu untersuchende Wasser — der Redner wandte Rostocker Brunnenwasser an, das zuvor durch Eindampfen einigermaassen concentrirt worden war — befand sich in einem mit Gasleitungsröhre verbundenen, runden Kölbchen, welches zunächst durch Kochen von Luft befreit und dann durch Kautschuckverschluss luftdicht verschlossen wurde. Den nach einiger Zeit durch Abkühlung im Innern entstandenen verminderten Druck benutzte der Redner, um etwas Salzsäure und Eisenchlorürlösung durch das Gasleitungsrohr in das Kölbchen eintreten zu lassen und das hierdurch gebildete Stickoxydgas wurde durch Kochen in ein, zu diesem Zwecke von Hrn. Geissler in Bonn construirtes Messrohr übergetrieben und gemessen. Nachdem die dem Gase noch etwa beigemengte geringe Luftmenge durch Absorption des Stickoxyds mit Eisenchlorürlösung ermittelt war, ergab sich der Salpetergehalt des Wassers zu etwa 90 Milligrammen in Liter. Hr. Prof. Baeyer machte darauf aufmerksam, dass die im Wasser enthaltenen organischen Substanzen die Genauigkeit der Resultate beeinträchtigen könnten; der Vortragende erwiderte, dass nach seinen Beobachtungen die organischen Substanzen keine wesentlichen Fehler involviren. Auf die Bemerkung des Hrn. Prof. V. Meyer, dass durch die Tension der mit überdestillirenden Salzsäure ein Fehler in der Messung des Gasvolumens hervorgerufen werden müsse, erwidert der Redner, dass auch Er denselben berücksichtigt, doch zu gering gefunden habe, um deswegen irgend welche Aenderung des Verfahrens für nöthig zu halten.

Hr. Prof. Schulze erläuterte sodann durch einige Versuche das von ihm bei der Untersuchung des Kohlensäuregehalts der Atmosphäre benutzte Verfahren. Um die Titrirungen mit Barytwasser und Oxalsäure bei vollständigem Abschlusse der Luft ausführen zu können, wurden die Flüssigkeiten zu dem in einer mit dünnen Kautschuckplatten verschlossenen Flasche befindlichen Luftvolumen in der Art eingeführt, dass mit der Ausflussröhre der Bürette, die vor der Lampe sehr spitz ausgezogen war, die Kautschuckplatte durchbohrt und so in einfacher Weise ein luftdicht eingefasstes Zufussrohr hergestellt wurde.

Hr. Dr. Wibel sprach über die Zusammensetzung alter Knochen und machte auf den Wechsel der Bestandtheile, namentlich des Stickstoffgehaltes, der mit der Lagerzeit in Zusammenhang zu stehen scheine, aufmerksam. Mit gebührender Berücksichtigung der umgebenden Erdschichten, die von wesentlichem Einflusse auf die Zusammensetzung der Knochen sind, wie Redner durch Analysen nachweist, lässt sich vielleicht aus den quantitativen Verhältnissen der einzelnen Bestandtheile ein Schluss auf die Lagerungszeit ableiten, wodurch für die Palaeontologie und die Archaeologie ein wichtiges neues Hilfsmittel geschaffen würde.

Hr. Mechanicus Westphal aus Celle legte Waagen zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten vor, die im Prinzip mit der Mohr'schen Waage übereinstimmen, sich aber durch eine zweckmässigere Art der Aufstellung auszeichnen.

Hr. Prof. Baeyer zeigte einige der, den Mitgliedern der chemischen Gesellschaft schon durch die schönen Abhandlungen desselben bekannten Phenolfarbstoffe, und erläuterte seine Mittheilungen durch einige Versuche. Er stellte das Gallein sowie das Fluorescein dar und zeigte die wunderbare Fluorescenzerscheinung, welche das letztere selbst in äusserst verdünnter Lösung und in den geringsten Spuren verräth.

Hr. Prof. Limpricht berichtete über neue Untersuchungen, die Er, in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Schwanert, über die Toluylengruppe ausgeführt und zeigte die dazu gehörigen, prachtvoll krystallisirten Präparate. Die Zahl der Isomeren in dieser Gruppe ist durch diese neuen Versuche so vermehrt, dass der Redner vorläufig auf die Aufstellung von Constitutionsformeln verzichtet. Man kennt bis jetzt mindestens 3 isomere Toluylenalkohole, $C_{14}H_{14}O_2$, eine vierte Modification ist vielleicht die von Ammann neuerdings aus Bittermandelöl mit Natriumamalgam erhaltene isomere Verbindung. Die erste Modification, vom Vortragenden einfach als Toluylenalkohol bezeichnet, konnte nicht von constantem Schmelzpunkte erhalten werden, vielmehr schwankten die Beobachtungen zwischen 115 und 146° C.; eine Trennung in zwei Verbindungen durch Erhitzen auf 120° und Trennen des Geschmolzenen vom Ungeschmolzenen führte nicht zum Ziele. Die Verbindung wird aus Bromtoluylen erhalten, doch ist die Zersetzung keinesweges glatt, es entstehen immer viel schmierige Nebenproducte; auch ist bei den Derivaten derselben der Schmelzpunkt wenig constant. Mit Salpetersäure liefert der Toluylenalkohol Benzoin. Brom wandelt ihn in Bromtoluylen und Benzil um:
 $2C_{14}H_{14}O_2 + Br_4 = C_{14}H_{12}Br_2 + C_{14}H_{10}O_2 + 2H_2O + 2HBr$
 Mit weingeistigem Kali liefert derselbe Benzoesäure und Toluylen, mit Eisessig und Essigsäureanhydrid den Essigäther $C_{14}H_{12}O_2(C_2H_3O)_2$, mit Chloracetyl den Essigäther und ein bei 57° schmelzendes, chlorhaltiges Derivat: $C_{13}H_{17}O_2Cl$, mit verdünnter Schwefelsäure liefert er unter Wasserabspaltung ein bei 95° schmelzendes Toluylenoxyd $C_{14}H_{12}O$.

Die zweite isomere Verbindung, als Isotoluylenalkohol bezeichnet, entsteht ebenfalls aus Bromtoluylen; sie schmilzt bei 96°, mit verdünnter Schwefelsäure liefert sie ein von dem vorigen verschiedenes Toluylenoxyd.

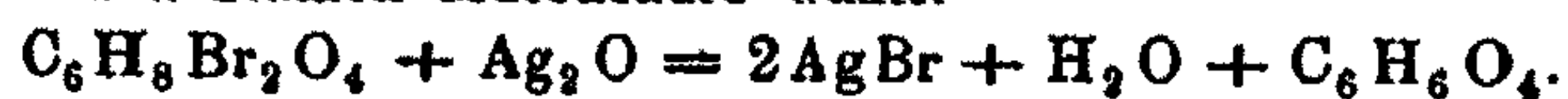
Die dritte Verbindung, der Stilbenalkohol, schmilzt bei 132°; es ist dies diejenige Modification, die man aus Benzoin mit weingeistigem

Kali erhält. Mit Brom liefert dieselbe ebenfalls Bromtoluylen und Benzil, mit Kalihydrat Benzoësäure und Toluylenhydrat:



Eisessig, Essigsäureanhydrid und Chloracetyl führen den Stilbenalkohol in den Essigäther $C_{14}H_{12}O_2(C_2H_3O)_2$ über, welcher bei 135° schmilzt. Bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure resultirt ein bei 125° schmelzendes Toluylenoxyd, $C_{14}H_{12}O$. Ganz verschieden davon ist das Toluylenoxyd aus Benzoin, das bei 54° schmilzt und durchaus abweichende Eigenschaften besitzt. Was die Constitution dieser Verbindungen anbetrifft, so hält der Redner, wie erwähnt, die Frage noch nicht für spruchreif; die früher gegebenen Formeln mögen auf die eine Reihe wohl Anwendung finden, aber die Entscheidung, auf welche von ihnen, müsse weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Der Redner berichtete sodann über seine weiteren Untersuchungen über die Gruppe der Schleimsäure. Die Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$, liefert bekanntlich bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid die Chlormuconsäure, $C_6H_4Cl_2O_4$, welche durch Natriumamalgam zunächst in Hydromuconsäure, $C_6H_8O_4$ (früher Muconsäure genannt), und durch weitere Einwirkung desselben Reagens in Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$ übergeht. Wird nun die Hydromuconsäure entweder unter kaltem Wasser oder in heisser, wässriger Lösung mit Brom behandelt, so bildet sich eine Reihe von Substitutionsproducten, deren Untersuchung schon von Hrn. Marquardt ausgeführt ist. Vermischt man dagegen in Eisessig gelöste Hydromuconsäure mit Brom, so verschwindet sogleich die Farbe desselben und es entsteht ausschliesslich Bromadipinsäure, $C_6H_8Br_2O_4$, auch wenn ein Ueberschuss von Brom angewandt wurde. Bei Einwirkung von Silberoxyd liefert die Bromadipinsäure eine Säure von der Formel $C_6H_8O_4$, für welche der Vortragende den Namen Muconsäure wählt:



Diese Säure ist homolog mit der Aconsäure und auch aus diesem Grunde erscheint der für sie gewählte Name zweckmässig; dieselbe krystallisirt in grossen, gut ausgebildeten Krystallen, die vollkommen farblos sind und sich leicht in Wasser lösen.

Hr. Dr. Liebermann bemerkte hierzu, dass er die Aconsäure, deren Natrium- und Bariumsalz von Kekulé dargestellt worden, kürzlich gemeinschaftlich mit Hrn. Wescott im freien Zustande untersucht habe. Sie krystallisirt in ausgezeichneten messbaren Krystallen von rhombischem Habitus, von welchen einige sehr schön ausgebildete und flächenreiche Exemplare vorgelegt wurden; die Untersuchung derselben wird von Hrn. Dr. Liebermann fortgesetzt.

Die dritte Sitzung der chemischen Section fand am 21. Sept. unter dem Vorsitze des Hrn. Prof. Limpricht statt.

Hr. Prof. Schulze ergreift zunächst das Wort, und zwar diesmal um über die Früchte der vorher erwähnten, nicht offiziellen Zusammenkünfte der Chemiker in seinem Laboratorium zu berichten. Das lebhafteste Interesse, welches die Mittheilung des Vortragenden über die Anthraconsäure in der ersten Sitzung hervorgerufen, hatte demselben Veranlassung gegeben, gemeinschaftlich mit den HH. Dr. Carstangen und Prof. Baeyer noch einige Versuche mit der „Anthraconsäure“ anzustellen, deren Resultate über die Identität der Säure mit der Mellithsäure keinen Zweifel mehr lassen. Dieselbe wurde zunächst durch die äusserst charakteristische Euchronreaction nachgewiesen; das Ammoniumsalz, das in seinem Habitus und seiner geringen Löslichkeit dem mellithsauren Ammonium gleicht, wurde durch Erhitzen in Euchronsäure umgewandelt, welche sich durch die tiefblaue Färbung, die die wässrige Lösung auf Zusatz von Zink zeigte, sogleich als solche charakterisirte. Um endlich die letzten Zweifel zu verbannen, ward die Säure mit Natronkalk destillirt und so Benzol erhalten, welches, durch Salpetersäure nitriert und sodann reducirt, Anilin lieferte, das leicht durch seine Farbreactionen identifizirt wurde. Hiernach darf man es als sicher festgestellt betrachten: Kohlenstoff liefert bei der Oxydation Mellithsäure. Wäre es allzukühn, von diesem Oxydationsproducte aus Schlüsse auf die Constitution des Kohlenstoffmoleküls selbst ableiten zu wollen?

Auch das natürliche Vorkommen der Mellithsäure in Braunkohlenlagern wird unserem Verständnisse näher gebracht, wenn wir dieselbe als ein Oxydationsproduct der sie umgebenden Kohlenlager betrachten dürfen.

Hr. Dr. B. Tollens sprach über die Darstellung der Acrylsäure aus Allylalkohol. Da der Allylalkohol selbst durch Oxydationsmittel grösstentheils zerstört wird, verband der Vortragende denselben (nach Markownikoff) zunächst mit Brom und oxydirte das Bromid mittelst starker Salpetersäure. Er gelangte so zur Dibrompropionsäure, welche, mit Zinkstaub und Wasser entbromt, reichliche Mengen von Acrylsäure liefert, die man auf diese Weise am leichtesten in grösserer Menge gewinnt. Der Redner schliesst hieraus, dass dem Allylalkohol mit Sicherheit die Formel $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$ zu ertheilen sei und ertheilt hiernach der bei 71° schmelzenden Crotonsäure, welche aus Cyanallyl, also auch aus Allylalkohol erhalten werden kann und für welche Kekulé die Formel $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$ gegeben, die Constitutionsformel $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

Dieser Vortrag rief eine Discussion hervor, an der sich die HH. Jacobson, Liebermann und V. Meyer betheiligten. Hr. Dr. Jacobson schlug Platinschwamm als Oxydationsmittel vor, um Allylalkohol direkt in Acrylsäure umzuwandeln. Auf die Frage des Hrn. Dr. Liebermann, ob die vom Vortragenden erhaltene Säure mit

der Dibrompropionsäure Friedels identisch sei, erwidert derselbe, dass Er beide Säuren, da sie den nämlichen Schmelzpunkt ($65-66^{\circ}$) zeigen, für identisch halte. Hr. Prof. V. Meyer vertheidigt die Kekulesche Constitutionsformel der Crotonsäure, indem er sich sowohl auf ihre Bildung aus Aldehyd, als auch hauptsächlich auf die von Kekule ausgeführte Schmelzung derselben mit Kali stützt, wobei Essigsäure erhalten wurde, und nebt die Bedeutung der Reaction des schmelzenden Kalis zur Nachweisung des Ortes, an welchem doppelte Bindung stattfindet hervor, welche er durch Anführung der von Marasse ausgeführten Untersuchung der Stearolsäure begründet. Hr. Dr. Tollens ist dagegen eher geneigt, die von Kekulé constatirte Bildung von Essigsäure einer isomeren Umwandlung oder einer vorübergehenden Bildung von Buttersäure zuzuschreiben, da die höchste, bei der Umwandlung von Allylalkohol in Acrylsäure angewandte Temperatur 110° sei und ihm daher eine isomere Umwandlung bei dieser Reaction nicht wahrscheinlich ist.

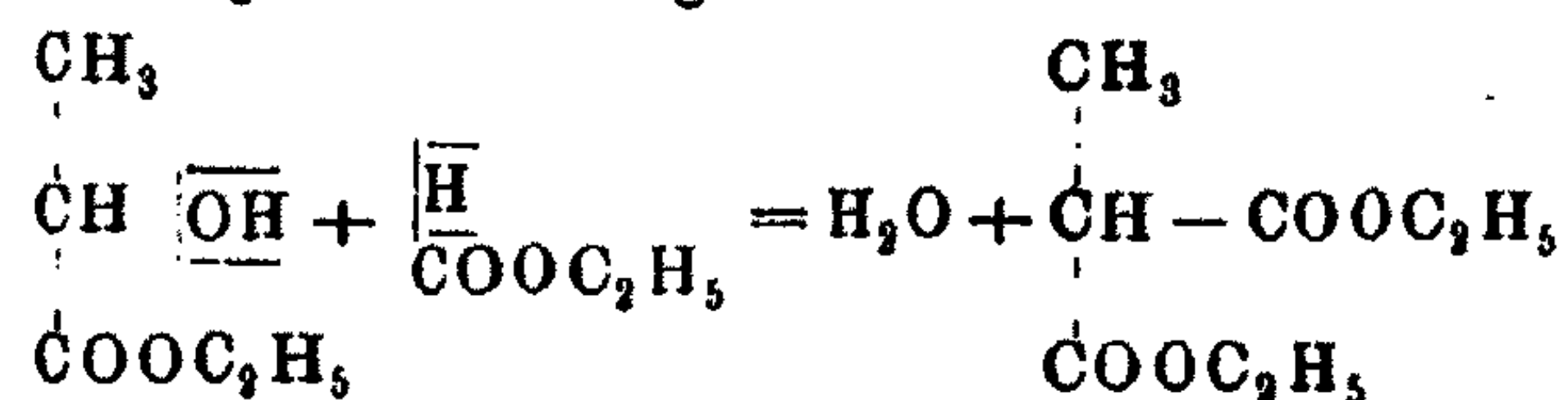
Hr. Dr. Rieth berichtete über Versuche, die er angestellt, um die Grösse des Gasmoleküls beim Kalium zu ermitteln. Die Dampfdichtebestimmung, die er sonst in böhmischen Glasröhren auszuführen pflegt, musste in Kupferröhren ausgeführt werden, da der Kaliumdampf, der Anfangs als grünes Gas erscheint, schon nach wenigen Secunden das Glas angreift, welches sich dabei mit einer undurchsichtigen Kruste überzieht. Der Vortragende beschränkt sich vorläufig auf die Beschreibung der Methode, da die erhaltenen Zahlen noch weiterer Controlversuche bedürfen.

Derselbe legte ferner ein Hand- und Lehrbuch der Volumetrie vor, dessen Herausgabe angesichts der bereits bestehenden Werke er durch die darin gewählte neue Disposition des Materials und die in demselben durchgeführte neuere Schreibweise motivirt.

In einer weiteren Mittheilung berichtet Hr. Dr. Rieth über einen von ihm construirten Gasregulator, dessen Prinzip auf Benutzung der durch die Wärme bewirkten Bewegung eines aus zwei verschiedenen Metallen combinirten Metallstreifens beruht. Der Metallstreifen kann durch eine Schraube der Ausströmungsöffnung des Gases genähert oder von derselben entfernt werden. Das bewegliche Ende desselben trägt einen stumpfen Conus, der die Gaszuströmungs- oder Gasausströmungsöffnung bei einer bestimmten Temperatur, je nach der Stellung der Schraube, schliesst. Wechsel im Drucke des Gases hat nur auf die Schnelligkeit, mit der die gewünschte Temperatur erreicht wird, Einfluss, nur bei sehr starkem Drucke findet eine geringe Erhöhung der Temperatur statt. Eine genaue Beschreibung der Einzelheiten erscheint ohne Anwendung eines Modells, welches dem Redner nicht zu Gebote stand, nicht wohl ausführbar.

Hr. Dr. Carstanjen berichtet über eine neue Synthese der Iso-

bernsteinsäure. Durch Kochen von Ameisenäther und Milchsäureäther mit wasserfreier Phosphorsäure erhält er den Aether der Isobernsteinsäure nach folgender Gleichung:



Diese interessante Synthese hofft der Redner verallgemeinern und auf andere Oxy Säuren anwenden zu können und macht namentlich darauf aufmerksam, dass, wenn es gelingen sollte, dieselbe in der aromatischen Reihe auszuführen, die Ueberführung der Salicylsäure in Phtalsäure, die schon so vielfach vergeblich versucht worden, bewirkt werden könnte. Als wasserentziehendes Mittel sei in diesem Falle wohl zweckmässiger Borsäureanhydrid anzuwenden, da Phosphorsäure zu leicht die phenolartigen Hydroxylgruppen ätherificire.

Im Anschlusse an diesen Vortrag erwähnte Prof. V. Meyer einige von ihm in ähnlicher Richtung angestellte Versuche, die indessen negative Resultate ergeben haben. Er hob namentlich die von der des Phosphorsäureanhydrids verschiedene Wirkung des Chlorzinks hervor, welches in der Hitze auf Aethyläther von Oxy Säuren der Fettreihe unter Bildung von Chloräthyl totalen Zerfall des Moleküls bewirke. Mit Rücksicht auf den vom Vortragenden angedeuteten Versuch, Salicylsäureäther durch Erwärmen mit Ameisenäther und Borsäureanhydrid in Phtalsäureäther überzuführen, bemerkt derselbe, dass er bei einem Versuche, salicylsaures Kalium durch Erhitzen mit ameisen-saurem Natrium in phtalsaures Salz überzuführen, statt dessen nur die Bildung von Salicylaldehyd beobachtet habe.

Hr. Lippold zeigte Wachstafeln, die zuvor geschmolzen waren und auf deren Oberfläche sich beim Erstarren den Wabenzellen ähnliche Figuren gebildet hatten. Hr. Prof. Böttcher bemerkt hierzu, dass diese Beobachtung von ihm schon vor mehr als 25 Jahren veröffentlicht worden sei, was dem Vortragenden unbekannt geblieben war.

Hr. Dr. Nöllner zeigte eine Flüssigkeit, die sich in den Abrauchschalen der Zinnsalzbereitung in einer abgebrannten Fabrik gebildet. Dieselbe ist von klarer, gelblicher Farbe, besitzt einen merkaptanartigen Geruch und scheidet auf Wasserzusatz braunes Schwefelzinn ab.

Derselbe Redner legte eine Sammlung sehr schön ausgebildeter, künstlicher Krystalle vor.

Die vierte und letzte Sitzung der chemischen Section eröffnete der Vorsitzende Hr. Prof. Hoppe-Seyler am Nachmittage des 23. September. Nachdem Hr. Dr. Tollens eine kurze Berichtigung zu seiner Mittheilung über Acrylsäure eingebracht hatte, sprach Hr. Dr. Schrader über Desinfection. Der Vortragende wandte sich, nach

einigen einleitenden Worten über Desinfectionsmittel im Allgemeinen, zu einer Kritik der Süvern'schen Desinfectionsmasse, welche bekanntlich aus Kalk, Chlormagnesium und Theer besteht und in welcher, wie der Redner hervorhob, die für die Desinfection werthvollste Eigenschaft der Carbonsäure, die Flüchtigkeit, durch Bindung derselben an Kalk, vernichtet werde. Die Wirkung des Kalkes sei unbestreitbar eine ausserordentliche, wo es sich darum handelt, in Wässern suspendirte organische Materien zu präcipitiren und hier bewähre sich daher die Süvern'sche Masse. Doch sei der Nutzen ein durchaus localer, da nach einiger Zeit, nachdem der Kalk durch die Kohlensäure der Luft gefällt, die organische Substanz in unveränderter Form mit ihren schädlichen Eigenschaften — bei Flüssen etwas weiter abwärts —, wiederum zu Tage trete. Als vorzügliches Desinfectionsmittel empfiehlt der Redner mit Carbonsäure imprägnirtes, mineralisches Pulver, welches wegen der grossen Vertheilung die Verflüchtigung beschleunigt. Da die Carbonsäure in verhältnissmässig geringer Menge schon stark desinfizirend wirke, so hält der Redner auch ihre Einwirkung auf den Werth des Düngers, die vielfach befürchtet, nicht für besorgniserregend, während sie nach seiner Ansicht den Vortheil bietet, die im Dünger enthaltenen Eier von Ungeziefer zu tödten.

In der sich an diesen Vortrag anschliessenden Discussion bestätigte Hr. Dr. Liebreich nach seinen in Berlin gemachten Erfahrungen die präcipitirende Wirkung der Süvern'schen Masse, welche indessen die Fäulniss der organischen Substanzen nicht aufhebe, sondern nur aufschiebe, bis der Kalk in Carbonat übergegangen sei. Auch Hr. Dr. Scheibler führte Beispiele an, in welchen sich die Süvern'sche Masse als das Uebel nicht hebend sondern nur dislocirend erwiesen hat.

Hr. Prof. Böttcher sprach über die reduzirende Wirkung des mit Wasserstoff beladenen Palladiums, mit welchem er gelöstes, rothes Blutlaugensalz in gelbes umwandelte. Er erwähnte noch einige andere Eigenschaften des Wasserstoffpalladiums, und legte endlich eine aus Hydrogenium-Palladium bestehende, von Graham herrührende Denkmünze vor.

Hr. Prof. Schulze zeigte eine vom Stabsarzt Dr. Lex aufgefundenene Reaction auf Ammoniak, die an Empfindsamkeit der Nessler'schen Reaction mindestens gleich zu stehen scheint. Ammoniakhaltige Flüssigkeiten nehmen nämlich durch Behandlung mit Phenol und darauffolgenden Zusatz von Chlorkalklösung eine grüne Farbe an, welche selbst bei minimalem Ammoniakgehalt nach einiger Zeit unzweideutig hervortritt. Nähere Angaben über die zweckmässigste Art der Ausführung des Versuchs werden noch veröffentlicht werden.

Der Vortragende zeigte sodann ein Verfahren, welches gestattet, in kurzer Zeit faulendes Sumpfwasser durch successive Behandlung

mit Kaliumpermanganat, Eisenvitriol, Kalkwasser und Kohlensäure in gutes Trinkwasser zu verwandeln.

Hr. Dr. Tollens sprach über die Einwirkung von Ammoniak auf den Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 . Wässriges Ammoniak wirkt, nach Versuchen, die gemeinschaftlich mit Hrn. Caspary ausgeführt wurden, erst bei 270° , alkoholisches Ammoniak oder Anilin schon bei 120° , unter Bildung von C_2Cl_4 ein; das in Reaction tretende Chlor wirkt oxydirend, so dass, bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak z. B., Producte entstehen, die sich vom Aldehyd ableiten.

Nach einer Mittheilung des Hrn. Dr. Ulex über die Anwendung der Chemie auf die Untersuchung von Handelsproducten hielt Hr. Prof. Hoppe-Seyler einen Vortrag, in welchem er auf gewisse Mängel in der üblichen Methode der Futterstoff-Untersuchung hinwies, die von bedenklichem Einflusse auf die Erkennung der beim Stoffwechsel statt findenden Prozesse seien. Es sei durchaus unzulässig die aus Futterstoffen durch Aether extrahirbaren Substanzen schlechtweg als Fett zu bezeichnen, da dieselben zum grössten Theil aus Cerotinsäure, wachsartigen Körpern, Cholesterin, Lecithin und zersetztem Chlorophyll, neben wenig Fett, bestehen. Der Vortragende wies auf die Bedeutung dieser Thatsache für die Frage nach dem Ursprunge des Bienenwachses hin. Da, wie er wähnt, die Bestandtheile des Bienenwachses sich fertig gebildet in den Pflanzen finden, so sei kein Grund zu der Annahme, dass die Bienen in ihrem Körper Wachs erzeugen, zumal auch gar keine wachsecernirenden Organe in denselben nachgewiesen seien; es sei vielmehr wahrscheinlich, dass die Bienen das Wachs fertig gebildet den Pflanzen entnehmen.

In einer weiteren Mittheilung zeigte der Redner sodann das von ihm aus Bierhefe abgeschiedene Ferment, welches die Ueberführung des Rohrzuckers in Trauben- und Fruchtzucker bewirkt. Dasselbe stellt ein weisses, in Wasser lösliches Pulver dar, welches im trockenen Zustande und unter Alkohol unverändert aufbewahrt werden kann. Die lebende Bierhefe hält dasselbe zurück und giebt es an Wasser nicht ab; tödtet man dieselbe indessen durch Zusatz von etwas Aether, so lässt sich das Ferment leicht durch Wasser ausziehen und kann aus der Lösung gewonnen werden. Die wässrige Lösung desselben bewirkt rasch die Umwandlung des Rohrzuckers, und der Redner wies an einer, im Soleil'schen Polarisationsapparate befindlichen Rohrzuckerlösung, die er mit etwas klar filtrirter Fermentlösung versetzte, im Verlauf von etwa einer Stunde eine starke Verminderung der Rechtsdrehung nach. Der Redner empfiehlt dieses Experiment als Vorlesung zur Demonstration der Umwandlung des Rohrzuckers.

Die von Hrn. Dr. Scheibler gestellte Frage, ob das isolirte Ferment zur Inversionsmethode geeignet sei, erklärt der Vortragende nach seinen bisherigen Erfahrungen noch nicht entscheiden zu können. —

Die angekündigten Vorträge sind hiermit erschöpft und der Vorsitzende schliesst die letzte Sitzung der chemischen Section, indem er im Namen der Versammlung Hrn. Prof. Schulze nochmals den Dank derselben ausspricht, in welchen alle Anwesenden mit freudigem Zurufe einstimmen.

237. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

3099. T. C. Hinde, Fownhope, England. „Eisen- und Stahl-Fabrikation. Datirt 25. November 1870.

Das Wesentliche dieses Verfahrens ist das Einführen von hoch erhitzten, reducirenden Gasen in die Schmelz- und bezüglichen Puddlingsräume. Handelt es sich um die Darstellung von Stahl, so soll nur solches Roheisen verwendet werden, das von schwefel- und phosphorfreien Erzen stammt. Behufs Gewinnung reinen Schmiedeeisens werden stickstoffhaltige Materien gemengt mit Alkalien in die Reductionskammern eingeführt um Cyanverbindungen zu erzeugen.

3167. F. Hillè, Breetfor, England. „Desinfection von Kloakenstoffen.“ Datirt 2. Dezember 1870.

Ein Gemisch von 200 Theilen Kalk, das mit 250 Theilen Wassers gelöscht worden, und 15 Theilen gereinigten Gasterrs wird in geeigneten Kufen an eine solche Stelle in der Kloake gebracht, dass der Inhalt der Letzteren mit einer Auflösung der Desinfectionsmasse zusammenströme und sich innig mengt. Das Lösen des Reinigungsmaterials wird durch einen Wasserstrahl, der in die Kufe fällt, bewerkstelligt.

3250. J. C. Mewburn, London. „Darstellung von Zucker und Weingeist aus Lichenmoos.“ Datirt 12. Dezember 1870.

Das getrocknete und gepulverte Moos wird für etwa neun Stunden mit Salz- oder Schwefelsäure gekocht. Auf je ein Pfund Moos wird $\frac{1}{2}$ Gallone Säure genommen. Wird Schwefelsäure benutzt, so verdünne man die käufliche von 1,84 spec. Gew. mit 20 Theilen Wassers. Das Erhitzen geschieht mittelst Einleitens von Dampf in die Kochgefässe. Wenn die ganze Masse in Zucker überführt worden ist (was man erkennen kann an der leichten Filtrirbarkeit der Flüssigkeit, selbst wenn selbe gelatinös erscheint, und am Nichttrübwerden des Filtrates wenn es mit Alkohol versetzt wird) wird die zuckerhaltige Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalke neutralisirt und nun entweder auf Melasse verarbeitet, oder geradezu gähren gelassen und sodann der Destillation unterworfen. Will man aus dem Lichenmoose ein gutes Viehfutter

erhalten, so kocht man mit Salzsäure, wie vorher angegeben, und neutralisirt dann das Product mit kohlensaurem Natron.

3253. J. H. Johnson. London. (Für E. Pelouze, Paris).
„Aufbewahrung von Fleisch u. s. w.“ Datirt 12. Dezember 1870.

Das zu präservirende Fleisch oder sonstiges thierisches Material wird bei niedriger Temperatur und unter Druck mit Kohlenoxydgas imprägnirt, sodann einem starken Strom von Luft, etwa aus einem Blasehalbe, ausgesetzt, um die Feuchtigkeit des Fleisches so viel als möglich fortzuschaffen. So zubereitete Materialien können je nach dem Grade, bis zu welchem sie getrocknet worden sind, in freier Luft oder in mit Kohlenoxydgas gefüllten Schachteln aufbewahrt werden.

3261. J. J. Coleman, Glasgow. „Schmiermaterial“
Datirt 13. Dezember 1870.

Irgend ein Mineralöl mit Kautschuk gemengt, liefert ein gutes Schmiermaterial. Für schwere Maschinen eignet sich eine Mischung, die 1 bis 2 pCt. Kautschuk enthält, für leichtere Maschinen genügen $\frac{1}{2}$ bis zu $\frac{1}{4}$ pCt. Kautschuk-Zusatz. Eine andere vortreffliche Schmiere wird erhalten durch Vermengen von $\frac{1}{2}$ bis zu 5 pCt. Kautschuks mit geschmolzenem Paraffin. Dieses letztere Gemenge eignet sich auch recht wohl zur Bereitung von Kerzen, welche dem Einflusse der Sonnenhitze besser widerstehen als die aus reinem Paraffin verfertigten.

3264. A. W. Gillmann und S. Spencer, London.
„Schönen von Bier u. s. w.“ Datirt 13. December 1870.

Die Patentinhaber wenden zu obigem Zwecke Kalk-Saccharat an, dem in manchen Fällen noch ein wenig verdünnte Schwefelsäure zugegeben wird. Das Saccharat wird, wie sehr wohl bekannt, durch Auflösen von gelöschtem Kalke in einer Zuckerlösung erhalten.

3269. F. L. H. Danchell, Horwich, England. „Behandlung von Kloakenstoffen.“ Datirt 14. Dezember 1870.

Dies bezieht sich auf die Reinigung der Kloakenwässer, was nach vorliegender Beschreibung ausschliesslich mittelst Filtrirens durch Holz- oder Thierkohle bewerkstelligt wird.

3274. W. R. Lake, London. (Für S. Borden, Fall River, Massach. U. St.) „Behandlung von Garancin.“ Datirt 14. December 1870.

Den gewöhnlichen Materialien zur Bereitung einer Garancin-Färbeflüssigkeit fügt der Patentirte etwas harte Seife und ein wenig chlorsaures Kali hinzu.

3321. L. Mariotti. Surfée, Schweiz. „Aufbewahrung von Fleisch, Fisch u. s. w.“ Datirt 20. Dezember 1870.

Der thierische Stoff wird mit einer Schicht reinen Leimes über-

zogen, nachher mit Salz bedeckt, oder solche mit Leim überzogene Stücke werden in Fässern u. s. w. verpackt, dass jedes Stück mit Salz umgeben ist. So zubereitetes Fleisch erhält sich frisch für 50 bis 70 Tage. Soll das Fleisch gekocht u. s. w. werden, so entfernt man Salz und Leim vorher mit einem Messer.

3339. T. Hopes, Accrington, England. „Schmiercomposition.“
Datirt 21. Dezember 1870.

Diese Schmiere ist ein Gemenge von Oel, Talg, Bimssteinpulver und Lampenruss in den folgenden Verhältnissen: 1 Centner Talg, 4 Gallonen Rüböl, 10 Pfund Bimsstein und 5 Pfund Lampenruss.

3396. E. D. Nagel, Hamburg. „Ueberziehen mit Nickel und Kobalt.“
Datirt 30. Dezember 1870.

Die Vorschrift ermöglicht das Ueberziehen von Eisen, Stahl und andern Metallen mit einer Schicht von Nickel oder Kobalt auf elektrolytischem Wege, wobei ein harter, glatter, ja sogar polirter Ueberzug erhalten wird. Das Bad zum Ueberziehen mit Nickel besteht aus 400 Gewichtstheilen reinen schwefelsauren Nickeloxyduls, das mit 200 Theilen Ammoniaks zu einem Doppelsalze krystallisirt, aufgelöst in 6000 Theilen destillirten Wassers und mit 120 Theilen einer Ammoniaklösung von 0,909 spec. Gew. versetzt worden. Für das Kobaltbad werden 207 Theile des Doppelsalzes von schwefelsaurem Kobaltoxydul und Ammoniak in 1000 Theilen Wasser gelöst und mit 120 Theilen Ammoniak von 0,909 spec. Gew. vermengt. In beiden Fällen müssen die Flüssigkeiten auf etwa 40° C. erwärmt werden. Durch Mischen oben genannter Salze in geeigneten Verhältnissen u. s. w. wird ein Bad erhalten, aus dem eine Nickel-Kobalt Legirung niedergeschlagen werden kann.

3399. C. Rawson, London; P. Oviden, London; J. Wylde, Leamington; W. M'Cree, Leyton und H. Hill, Hastings. „Behandlung von Kloakenstoffen.“ Datirt 30. Dezember 1870.

Mit Bezugnahme auf ein früher patentirtes Verfahren, den sogenannten „A. B. C. Process“, wird in gegenwärtiger Specification der Zusatz von albuminösen Stoffen zur Kloakenmasse, und die Anwendung von elektrischen oder magnetischen Strömen zur Gewinnung der in den Kloakenströmen befindlichen Eiweisskörper als Verbesserung angegeben. Das ganze Verfahren ist folgendes: Schwefelsaure Thonerde (erhalten durch Behandeln von Thon, Lehm u. s. w. mit Schwefelsäure) wird in einer Kufe mit gerade so viel Wasser zusammengerieben, um einen halbflüssigen Brei zu bilden. Das ist „Mischung No. 1“. In einer andern Kufe werden Thon, animalische oder vegetabilische Koble, kohlen-saure Alkalien oder kohlen-saure alkalische

Erden (oder auch beide), Blut, Gelatin, Eiweiss, Fischhäute, Hausenblase und sonstige thierische Abfälle mit der zur Bildung einer halbflüssigen Masse erforderlichen Menge Wassers zusammengerührt. Dies ist „Mischung No. 2“. Es ist in manchen Fällen vortheilhaft, diese letztere Mischung zur Trockne einzudampfen, um selbe leichter transportirbar zu machen. Die beiden Mischungen, No. 1 und No. 2 werden nun in eine Kufe gebracht, in welcher die Kloakenmasse sich befindet; das Ganze wird nun mittelst eingeleiteten Dampfes innig durcheinander gemengt, und all die hier vorhandenen albuminösen Stoffe werden mittelst Elektrizität oder Magnetismus coagulirt. Nachdem die Masse sodann für einige Zeit absitzen gelassen worden, wird die überstehende Flüssigkeit durch mechanische Vorrichtungen abgezogen, und die am Boden der Kufe angesammelte, feste Masse mit einer Säure versetzt, getrocknet und als Dünger verwendet. Während des Trocknens in geeigneten Kammern wird Chlor oder schwefligsaures Gas über die Masse geleitet, um die sich entwickelnden übeln Gase zu zerlegen oder bezüglich zu neutralisiren.

3402. E. P. H. Vaughan, London. (Für C. J. A. Dick, Paris.)
 „Verhinderung von Kesselsteinbildung.“ Datirt 31. Dezember 1870.

Zur Verhütung der Bildung einer Kruste im Innern von Dampfkesseln hat man Zink oder sonst ein leicht oxydirbares Metall angewendet. Allein dies wurde sehr bald als ungenügend erkannt, in so fern das am Zink sich ablagernde Oxyd das Metall isolirte und so seiner Fähigkeit, einen elektrischen Strom hervorzurufen, beraubt. Diesem Uebelstande sucht der Patentinhaber dadurch abzuhelfen, dass er das Zink in der Form eines Bandes oder Drahtes durch eine automatische Vorrichtung nach und nach in den Kessel eintreten lässt.

Nächste Sitzung: Montag, 23. October.

Sitzung vom 23. October 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Der Präsident macht darauf aufmerksam, dass Hr. Prof. Carius aus Marburg der Sitzung beiwohne und dass als Gäste die HH. Dr. Gerland aus Macclesfield und Deacon aus Widnes anwesend seien.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt. Zur Wahl als auswärtige Mitglieder kommen

die Herren:

- C. Grote, Dr. phil., Braunschweig.
- A. Michaelis, Dr. phil., Carlsruhe.
- G. Graf v. Szembek, Krakau.
- R. Voerkel, Fabrikbesitzer, Werther bei Bielefeld.
- C. R. A. Wright, D. Sc., London.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

- The Smithsonian Report for 1869 (2 vols).*
- Dr. R. Rieth. Volumetrie. Bonn 1871. (Geschenk des Verfassers.)
- G. Hinrichs. Mehrere Schriften. (8.)
- M. Stransky. Grundzüge zur Analyse der Molekular-Bewegung. (2 Hefte.)
- C. Gianetti. *Determinazioni degl' acidi solforoso e solfidrico nei prodotti della combustione delle ligniti piritose.*

Mittheilungen.

238. Alex. Naumann: Ueber die Zeitdauer der Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums.

(Eingegangen am 20. Octbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Der träge Eintritt der den verschiedenen, jeweilig beständig erhaltenen Temperaturen zugehörigen Dissociationsspannungen *) des carbaminsauren Ammoniums, sowohl nach einer Temperaturerhöhung als auch nach einer Temperaturerniedrigung, veranlasste mich zur näheren Untersuchung der Bedingungen, welche die in gleichen Zeiten statthabende Zunahme oder Abnahme der Spannung, d. h. die Geschwindigkeit sowohl der Dissociation des carbaminsauren Ammoniums in

*) Ann. Chem. Pharm. 1871, CLX, 1; im Auss. diese Berichte 1871, 779.

Kohlensäure und Ammoniak als auch die Rückbildung desselben aus den Zersetzungsproducten beeinflussen. Beide Vorgänge vollziehen sich nach der für den letzteren von rechts nach links zu lesenden Gleichung $\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$, und wie man auch über die nähere Constitution des carbaminsauren Ammoniums denken mag, so wird darin Uebereinstimmung herrschen, dass beide Vorgänge eine Umlagerung elementarer Atome in sich schliessen.

Aus der hier nicht statthaften ausführlichen Mittheilung*) der unter verschiedenartigen Umständen (bei verschiedenen Temperaturen, bei verschiedenen anfänglichen Abständen der Spannung über und unter der Gleichgewichtsspannung, in Röhren von verschiedenen Dimensionen, bei verschiedener Ausdehnung des Beschlages von festem carbaminsaurem Ammonium auf der Innenwand des Vacuums) ausgeführten Beobachtungen und Versuchsreihen hebe ich einige allgemeinere Ergebnisse hervor, welche sich an die bezüglich der Dissociationsspannungen S. 783 zusammengestellten Hauptresultate in fortlaufenden Nummern anschliessen, indem beiderlei Beobachtungen zur Kennzeichnung der Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums beitragen:

4) Die Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums geht überaus langsam vor sich, insofern der Eintritt der einer bestimmten Temperatur zugehörigen Gleichgewichtsspannung Stunden bis Tage in Anspruch nimmt, je nach dem Verhältniss der von dem festen carbaminsauren Ammonium gebotenen Oberfläche zum Rauminhalt des Vacuums, welches letzteres in fingerdicken und höchstens 1.1 M. langen Glasröhren über Quecksilber hergestellt wurde.

5) Die Zeitdauer nicht nur der Dissociation, sondern auch der Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums wird bedeutend verkürzt durch Vergrösserung der Oberfläche des überschüssigen carbaminsauren Ammoniums.

Die Erklärung dieses Einflusses auf den Verlauf der Zersetzung liegt nahe; dagegen erinnert die beschleunigte Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums bei grösserer, den Componenten von schon gebildetem carbaminsaurem Ammonium dargebotener Oberfläche an übersättigte Lösungen und deren Krystallisation, bleibt aber durch diesen Vergleich nicht weniger unerklärt.

6) Die Dissociationsgeschwindigkeiten und Rückbildungsgeschwindigkeiten sind unter sonst gleichen Verhältnissen um so kleiner, je mehr sich die jeweilige Spannung der Gleichgewichtsspannung steigend oder fallend nähert.

7) Die Dissociationsgeschwindigkeiten scheinen unter sonst gleichen Verhältnissen, worunter namentlich auch gleicher Abstand von

*) Ann. Chem. Pharm. 1871, CLX, 16.

der Gleichgewichtsspannung mit einbegriffen sein soll, bei höheren Temperaturen grösser zu sein als bei niederen; es wäre dies ein auch aus der mechanischen Gastheorie sich ebenfalls leicht folgerndes Ergebnis.

8) Die Erklärung der langen Dissociationszeit und Rückbildungszeit des carbaminsauren Ammoniums dürfte — abgesehen von dem für die Rückbildung erforderlichen, gleichzeitigen Zusammentreffen von 2 Molekülen Ammoniak und 1 Molekül Kohlensäure in für die Vereinigung günstigen Bewegungszuständen — theilweise in der nothwendigen Umlagerung elementarer Atome bei der Zersetzung wie Rückbildung zu suchen sein und keineswegs in dem festen Aggregatzustande des carbaminsauren Ammoniums an sich, da die Zeitdauer der Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper eine sehr kurze ist*).

Man darf in dieser Hinsicht die Vermuthung hegen, dass eine blosse Molekülverbindung $2\text{NH}_3, \text{CO}_2$ sich rascher bilden und zersetzen würde als das carbaminsaure Ammonium. Die geringe Bereitwilligkeit des letzteren, sich zu zersetzen, und der Zersetzungsproducte, sich wieder zu vereinigen und die angedeutete Erklärung dieses Verhaltens erinnern an eine frühere Beobachtung von A. W. Hofmann und an ein in Bezug auf dieselbe von H. Wichelhaus ausgesprochenes Urtheil. Nach Hofmann **) geht nämlich der durch Oxydation des Methylalkohols im starren Zustand erhaltene polymere Methylaldehyd, höchst wahrscheinlich Methylmetaldehyd $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, bei der Dampfdichtebestimmung im Vacuum in den gasförmigen Normalaldehyd $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ des Methylalkohols über, aus dem er sich beim Erkalten wieder zurückbildet. In Bezug hierauf macht nun Hofmann ***) die Bemerkung: „Als die Dampfdichte des Methylaldehyds bestimmt wurde, stand das Quecksilber nach 10 bis 12 Stunden noch immer sehr viel niedriger und selbst nach zweimal 24 Stunden war der ursprüngliche Punkt noch nicht wieder erreicht worden; ein unverkennbarer Beweis, dass der Aldehyd nur langsam und allmählig von dem normalen in den polymolekularen Zustand übergeht.“ Diese, wenn auch nur die Rückbildung betreffende Mittheilung, stellt den Metaldehyd zu dem carbaminsauren Ammonium bezüglich der oben besprochenen Erscheinungen mindestens in sehr nahe Beziehung. Mit aus diesem Grunde halte ich den von Wichelhaus †) aus dem Zeitbedarf des gasförmigen Methylaldehyds beim Uebergang in den festen polymeren Aldehyd gezogenen Schluss, dass der letztere eine atomistische

*) Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1871, CLIX, 334; im Ausz. diese Berichte 1871, 646.

**) Diese Berichte 1869, 152; 1870, 584.

**) Diese Berichte 1869, 157.

†) Diese Berichte 1869, 304.

und keine molekulare Verbindung sei, für sehr gerechtfertigt, hoffe aber demnächst noch bestimmtere Anhaltspunkte zu gewinnen durch die begonnene Ausdehnung meiner Untersuchungen über Dissociationszeit und Rückbildungszeit auch auf krystallwasserhaltige und andere mir als Molekülverbindungen erscheinende Körper.

Giessen, 18. October 1871.

239. O. Hesse: Beiträge zur Kenntniss der Chinarinden.

(Eingegangen am 22. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Wischnewsky.)

In der letzten Zeit gelangten sehr häufig Chinarinden in den Handel, welche sich bezüglich ihres anatomischen Baues und ihrer chemischen Bestandtheile von den echten Chinarinden mehr oder weniger unterscheiden. Grahl*) giebt nun eine sehr einfache Probe an, um die echten Chinarinden zu erkennen, welche bekanntlich darin besteht, dass ein Stückchen der zu untersuchenden Rinde in einem horizontal gehaltenen Reagenzrohr erhitzt wird, wobei, wenn die Rinde eine echte ist, sich ein carminrother Theer bildet, im entgegengesetzten Falle aber diese Erscheinung nicht stattfindet. Da nun nach Batka**) in allen den Fällen das rothe Destillationsproduct entsteht, wo die eigentlichen Chinabasen mit Cellulose erhitzt werden, und allen echten Chinarinden bekanntlich ein gewisser, wenn auch bisweilen sehr geringer Alkaloidgehalt zugesprochen wird, während man einen solchen für die falschen Rinden in Abrede stellt, so würde sich allerdings diese Probe sehr gut dazu eignen, um in zweifelhaften Fällen schnell entscheiden zu können, ob eine Chinarinde zu den echten oder falschen Rinden gehöre.

Indess befinden sich in meiner Sammlung zwei Chinarinden, auf welche diese Bemerkungen keine Anwendung finden. Die eine dieser Rinden ist eine echte, wie es scheint, von *Cinchona pubescens* abstammende Rinde; sie giebt aber gleichwohl diese Reaction nicht und zwar deshalb nicht, weil sie keine Spur irgend eines Chinaalkaloides enthält. Sie würde also nach Grahl zu den falschen Chinarinden zu rechnen sein. Die andere Rinde dagegen, worüber jeder Kenner von Chinarinden beim ersten Anblick derselben nicht in Zweifel sein kann, dass es eine falsche Chinarinde sei, würde nach Grahl zu den echten Chinarinden zählen, weil sie die fragliche Reaction vortrefflich giebt. Das Eintreten der Reaction im letzteren Falle beruht lediglich auf dem Umstande, dass diese Rinde Chinaalkaloide enthält. Es würde somit diese Reaction fernerhin nicht dazu dienen können, um

*) Chemisches Centralblatt f. 1868, p. 97.

**) Chemisches Centralblatt f. 1869, p. 865.

danach die echten von den falschen Rinden zu unterscheiden, sondern um in einer Rinde das Vorkommen der eigentlichen Chinaalkaloide zu constatiren.

Die letztere Rinde habe ich früher mehrmals der „Soft Bark“, der Rinde von *Cinch. lancifolia* var. *obovata* beigemischt gefunden, sie jedoch nicht weiter beachtet, bis erst vor einigen Monaten, wo eine grössere Partie davon (30 bis 40 Ctr.) auf dem Londoner Markte zum Angebote kam. Seitdem ist diese Rinde wiederholt im englischen und deutschen Markte anzutreffen gewesen.

Diese neue Chinarinde besitzt eine schöne, rothe Farbe und unterscheidet sich dadurch vortheilhaft von allen andern echten und falschen Chinarinden. In Uebereinstimmung mit Hrn. Prof. Flückiger nenne ich sie nach ihrer Farbe *China cuprea*, bis sich vielleicht später eine bessere Bezeichnung dafür ergeben wird. Hr. Prof. Flückiger hat es übernommen, den anatomischen Bau der *China cuprea* zu ergründen und wird das Resultat dieser Untersuchung im „Neuen Jahrbuch f. Pharmacie“ mittheilen. Indem ich auf diese bald erscheinende Abhandlung verweise, kann ich mich hierorts darauf beschränken, die Beobachtungen mitzutheilen, welche ich über das chemische Verhalten der kupferrothen Rinde gemacht habe.

Das bläulichrothe Pulver der zerkleinerten *China cuprea* giebt beim Uebergiessen mit Ammoniak eine purpurrothe Lösung, die weisses Filtrirpapier, wenn es in dieselbe getaucht wird, unter dem Einflusse von Luft schön rosa färbt. Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugen in der Lösung einen braunrothen, amorphen Niederschlag. Wird dieser Niederschlag beseitigt und das klare, gelbe Filtrat mit Ammoniak wieder übersättigt, so entsteht anfangs nur eine violette Färbung, aber bald tritt die Abscheidung von purpurnen, amorphen Flocken ein, welche offenbar ein Zersetzungsproduct der in der Lösung noch vorhandenen Gerbsäure sind. Diese Gerbsäure, welche sich schon im wässrigen Auszuge der Rinde vorfindet und sich mit Eisenchlorid intensiv grün färbt, scheint somit von der Gerbsäure verschieden zu sein, welche in den echten Chinarinden und in der *China nova*, der Rinde von *Buona magnifolia* vorkommt.

Kalkmilch giebt mit der Rinde eine intensiv dunkelgelbroth gefärbte Lösung, welche an der Luft allmählig eine rothe Kalkverbindung (*Chinaroth-Kalk?*) absetzt. Die von diesem Sediment getrennte, klare Lösung liefert mit überschüssiger Essigsäure einen amorphen Niederschlag, welcher sich in nichts von den Gallertsäuren zu unterscheiden scheint, wie man dieselben unter den gleichen Verhältnissen aus den echten Chinarinden erhält. In der von den Gallertsäuren getrennten und mit Ammoniak neutralisirten Lösung giebt Bleiessig eine reichliche Fällung von basisch chinasaurem Blei, aus welcher die Säure mittelst

Schwefelwasserstoff abgeschieden und an der Entwicklung von Chinon beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure erkannt wurde.

Besonders bemerkenswerth für die *China cuprea* ist ihr Gehalt an werthvollen Alkaloiden. Die erste Probe von Rinde ergab mir 1.33 und 1.28 pCt. Chininsulfat, sowie etwas Cinchonin (auf die übrigen Alkaloide wurde dabei nicht weiter Rücksicht genommen). Zwei spätere Proben aus verschiedenen Bezugsquellen ergaben den Gehalt an wasserfreien Alkaloiden, in Procenten ausgedrückt, wie folgt:

	I.	II.
Chinin	1.20	1.26
Conchinin	0.46	0.28
Cinchonin	0.22	0.24
Amorphe Basen	0.37	0.34
Summa der Alkaloide:	<u>2.25</u>	<u>2.12.</u>

Chinidin und Paricin hat sich bis jetzt in der *China cuprea* nicht vorgefunden. Bezüglich des Chinins bemerke ich, dass ich darunter das reine Alkaloid verstehe, nicht etwa ein gewisses Aether-Extract, wie es häufig in den Chinaanalysen anzutreffen ist. So führt z. B. Reichardt*) für *China Huanuco* ein ätherisches Extract für Chinin auf, das sicher zum geringsten Theile aus dieser Base bestand. Würde ich diese Methode der Chininbestimmung bei der *China cuprea* in Anwendung gebracht haben, so würde sich der (scheinbare) Chinin Gehalt derselben zu etwa 1.9 pCt. ergeben haben, während er in Wirklichkeit nicht über 1.26 pCt. beträgt.

Was ferner die amorphen Basen betrifft, die in meinen Analysen aufgeführt sind, so bemerke ich, dass dieselben in der *China cuprea* wirklich enthalten und nicht etwa im Laufe der Bestimmung in Folge eines mangelhaften Verfahrens aus den krystallisirbaren Basen entstanden sind. Diese amorphe Partie giebt übrigens auf Zusatz von Chlor und Ammoniak dieselbe grüne Färbung wie das Chinin und Conchinin und scheint mit „Chinoidin“ identisch zu sein.

Nach diesen Erörterungen haben wir also in der *China cuprea* eine Rinde erkannt, welche, obgleich sie zu den falschen Chinarinden gehört, doch den wichtigsten Bestandtheil der echten Chinarinden, das Chinin nämlich, in nicht unerheblichen Quantitäten enthält. Dieses Resultat ist um so erfreulicher, als man bis jetzt nicht hoffen darf, dass einstens die werthvolleren südamerikanischen Chinarinden durch die in Ostindien producirten genügend ersetzt werden können.

*) Reichardt, Ueber die chemischen Bestandtheile der Chinarinden. Braunschweig 1855.

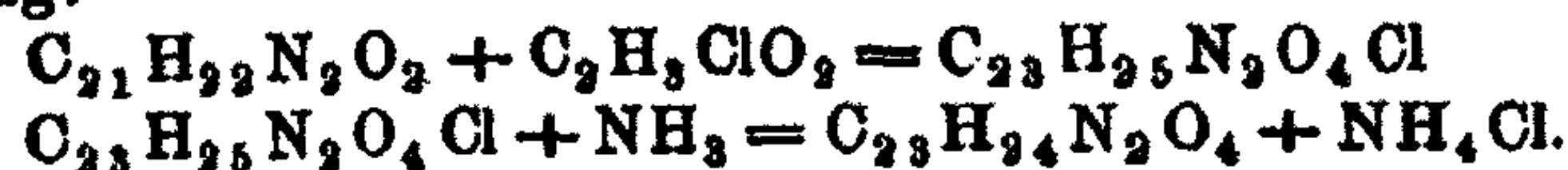
240. Adolph Strecker: Ueber eine neue Base aus Strychnin.

(Eingegangen am 23. Octbr., verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass das Strychnin, obgleich es 2 At. Stickstoff enthält, doch das Verhalten der Monaminbasen mit 1 At. Stickstoff in vielen Beziehungen zeigt; so haben noch kürzlich die Versuche des Hrn. R. Messel *) ergeben, dass es gegen salzsaures Aethylenoxyd sich den tertiären Monaminen analog verhält. Es war daher zu erwarten, dass das Strychnin auch gegen Monochloressigsäure sich in ähnlicher Weise verhalten würde, wie dies Hr. A. W. Hofmann **) zuerst an dem Triäthylamin und Triäthylphosphin nachgewiesen hat. Hr. Peter Körner hat auf meine Veranlassung einige Versuche in dieser Richtung ausgeführt und dabei folgende Resultate erhalten.

Eine Mischung von 3 Theilen feingepulvertem Strychnin und 1 Theil Monochloressigsäure wurde in offenen Röhren 4 bis 5 Stunden lang auf 180° erhitzt, die erkaltete Masse in Wasser gelöst und mit Ammoniak übersättigt. Es schied sich hierbei eine gewisse Menge unverändertes Strychnin ab; das Filtrat aber gab beim Verdunsten weisse seidenglänzende, büschelförmig gruppirte Nadeln einer neuen Base. Die Krystalle sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, sehr leicht in heissem Wasser und in Weingeist. In Aether lösen sie sich nicht. Die Lösung zeigt keine Wirkung auf Lakmus. Die Analyse (nach dem Trocknen bei 100°) führte zur Formel $C_{23}H_{24}N_2O_4$. Diese Formel wurde controlirt durch die Analyse des Platindoppelsalzes, welches als gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten wurde (gefunden 16.6 pCt. Platin). Von den Salzen der Base zeichnen sich das salpetersaure und oxalsaure Salz durch ihre Schwerlöslichkeit aus. Auf Zusatz von chromsaurem Kali giebt die Base einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Mit salpetersaurem Silber giebt sie eine in langen, farblosen Nadeln krystallisirende Silberverbindung, die in Weingeist sich nicht löst. Bromwasser scheidet aus der Lösung der Base reichliche gelbe Flocken ab; auch Gerbsäure fällt sie.

Die Entstehung der Base erklärt sich leicht nach folgender Gleichung:



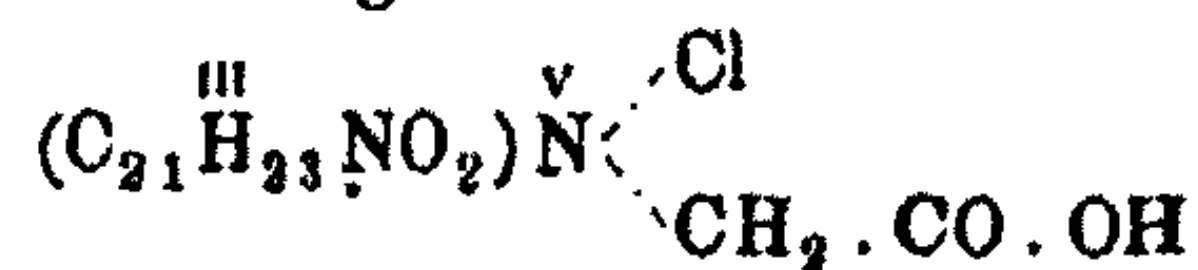
Die Base unterscheidet sich von dem Brucin durch einen Mindergehalt von 2H; sie enthält $C_2H_2O_2$ mehr als das Strychnin. Mit chromsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure giebt sie noch die Färbung wie Strychnin. Auch bringt sie, subcutan Frischen beigebracht, Tetanus hervor, wodurch sie von dem Jodäthylstrychnin und dem

*) Ann. Chem. Pharm. CLVII, 7.

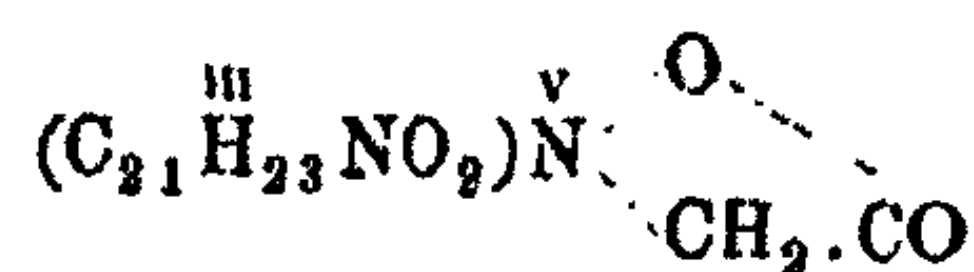
**) Jahresber. f. 1862, 383.

Aethylenoxydstrychnin sich unterscheidet. Ihre Constitution ist, so lange die des Strychnins nicht näher ermittelt ist, ebenfalls noch unbestimmt. Offenbar gehört sie zu der Klasse der noch wenig bekannten Basen, welche in freiem Zustande als Anhydride von Ammoniumbasen bezeichnet werden können, insofern der Stickstoff darin fünfwerthig auftritt und nicht dreiwertig, wie in den Ammoniakbasen. Es gehören hierher unter anderen die von A. W. Hofmann als dreifach äthylirtes Glyocol' bezeichnete Base und das Betaïn. Als Constitutionsformel der Base aus Strychnin kann man vorläufig annehmen, indem für Strychnin die Formel $(C_{21}H_{23}NO_2)N^{\text{III}}$ geschrieben wird:

für die Chlorverbindung der neuen Base:



und für die freie Base



Man könnte sie hiernach Glycolyl-Strychnin nennen.
Würzburg, 21. October 1871.

241. A. Franchimont und Th. Zincke: Ueber Hexylalkohol aus Heraclenmoel.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 23. Octbr., verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vor zwei Jahren hat der Eine von uns *) auf Wöhler's Veranlassung eine Untersuchung des ätherischen Oels verschiedener Heraclenarten unternommen. Diese Untersuchung führte zur Entdeckung eines primären Octylalkohols, welcher in Verbindung mit Essigsäure und Capronsäure den wesentlichsten Bestandtheil des ätherischen Oels der einheimischen Species ausmacht. Derselbe Octylalkohol wurde neben einem andern Fettsäurealkohol auch in dem Oel der ausländischen Arten gefunden, doch war die zu Gebote stehende Menge Material eine zu geringe, um eine ausführliche Untersuchung zu gestatten, und aus diesem Grunde unterblieb auch eine Veröffentlichung der Resultate. Die Versuche hatten nur ergeben, dass der zweite Alkohol wahrscheinlich ein Hexylalkohol sei und machten daher eine Wiederholung mit grösseren Quantitäten sehr wünschenswerth.

Der Güte des Hrn. Hugo Müller verdanken wir die Möglichkeit, diese Arbeit wieder aufnehmen zu können. Derselbe hat uns eine

*) Ann. Chem. Pharm. 152. 1. Zeitschr. Chem. 1869. 55.

ansehnliche Quantität (200 Grm.) des ätherischen Oels von *Heracleum giganteum*, welches in London dargestellt worden war, zur Verfügung gestellt. Bei der Untersuchung wurde der früher eingeschlagene Weg im Wesentlichen befolgt. Das Oel wurde zuerst fractionirt; nach einigen Destillationen zeigte es sich, dass der grösste Theil zwischen 200 und 210° kochte, doch gelang es nicht aus diesem Theil eine constant siedende Verbindung abzuscheiden. Bis 201° ging wenig über, dann aber stieg das Thermometer langsam bis 206°, wo fast Alles überdestillirt war.

Die Elementaranalyse bei verschiedenen Temperaturen aufgefangener Destillate gab übereinstimmende Zahlen; dieselben führten zu der Formel: $C_{10}H_{20}O_2$. Unter diesen Umständen blieb uns kein Zweifel, dass wir in der Fraction 201 bis 206° ein Gemenge von isomeren Fettsäureäthern unter Händen hatten, deren Siedepunkte, wenn auch annähernd gleich, doch nicht ganz dieselben waren. Dieses bestätigte sich denn auch bei der weiteren Untersuchung. Die Fraction 201 bis 206° wurde mit alkoholischem Kali verseift, der Weingeist möglichst abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und der sich abscheidende Alkohol abgehoben, mit Pottasche getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Er trennte sich hierbei bald in zwei Haupttheile; der erstere, welcher bei 153 bis 155° (uncorrig.) kochte, besass die Zusammensetzung eines Hexylalkohols; der zweite vom Siedepunkt 187 bis 192° war der schon oben erwähnte Octylalkohol.

Der so erhaltene Hexylalkohol $C_6H_{14}O$ stellt ein farbloses, öliges, mit Wasser nicht mischbares Liquidum dar. Der Geruch desselben gleicht dem des primären Octylalkohols, er ist durchdringend, angenehm aromatisch. Das specifische Gewicht beträgt 0.819 bei 23°. Der corrig. Siedepunkt liegt unter dem auf 0° reducirten Barometerstande von 752.46 Mm. bei 156.6° (die Correct. betrug 2.6°); befindet sich die Quecksilbersäule ganz im Dampf, so liegt der Kochpunkt unter demselben Druck bei 157 bis 58°. Bei der Oxydation liefert er eine Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt; er ist also ein primärer Alkohol. Aus dem Hexylalkohol haben wir das Jodid, das Acetat und das Capronat dargestellt.

Das Hexyljodid $C_6H_{13}J$, auf gewöhnliche Weise mit Jod und rothem Phosphor dargestellt, bildet ein farbloses, am Liebt röthlich werdendes Liquidum von schwachem Geruch. In Wasser ist es unlöslich, mit Alkohol, Aether etc. mischbar. Das spec. Gewicht bei 17.5° = 1.4115. Siedep. corrig. 179.5° bei 751.6 Mm. Druck (auf 0° red.). Die Correction betrug 3.5°.

Das Hexylacetat $C_6H_{13} \cdot (C_2H_3O) O$ wurde aus dem Jodid durch Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat dargestellt. Dasselbe bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von angeneh-

mem Obstgeruch, besitzt bei 17.5° das spec. Gewicht 0.889 und siedet unter dem auf 0° reducirten Druck von 760 Mm. bei 168.7° , wobei die Correction 3.7° betrug; befindet sich das Thermometer ganz im Dampf, so liegt der Siedepunkt bei 169 bis 170° .

Das Hexylcapronat $C_6H_{13}(C_6H_{11}O)O$ wurde als Nebenproduct bei der später zu erwähnenden Oxydation des Hexylalkohols gewonnen. Oelige, fast geruchlose Flüssigkeit. Spec. Gew. bei $17.5^{\circ} = 0.865$. Corrig. Siedep. unter 761.17 Mm. Druck (auf 0° reducirt) 245.6° , wobei die Correction 8.6° betrug.

Die bei 201 bis 206° siedenden Antheile des ätherischen Oeles, welche der Formel $C_{10}H_{20}O_2$ entsprechen, enthalten Hexyl- und Octylalkohol; die mit diesen Alkoholen verbundenen Säuren können demnach nur Essigsäure und Buttersäure sein. In Betreff der letzteren würde es sich dann allerdings noch darum handeln, ob dieselbe normale Buttersäure oder Isobuttersäure sei. Um dieses zu entscheiden, wurde die Buttersäure in reinem Zustande dargestellt; ihre Trennung von der Essigsäure, welche durch das Silbersalz nachgewiesen wurde, ist nicht ganz leicht, gelingt jedoch bei wiederholter fractionirter Sättigung und darauf folgender Destillation. Die erhaltene Buttersäure hatte den Siedepunkt 157 bis 59° (uncorr.) und gab ein Kalksalz, das in heissem Wasser schwerer löslich war, als in kaltem; sie war also gewöhnliche Buttersäure.

Die zunächst zu entscheidende Frage war die: ist der hier beschriebene Hexylalkohol identisch mit schon bekannten oder ist er ein neuer, bis jetzt noch nicht dargestellter? Von den bekannten Hexylalkoholen können natürlich nur die primären in Betracht kommen, von denen, wie es scheint, bislang nur zwei dargestellt worden sind. Einen erhielten Pelouze und Cahours*) aus dem Hexylwasserstoff des Petroleums, später wurde er nochmals von Schorlemmer**) dargestellt. Nach Pelouze und Cahours siedet dieser Alkohol bei 150° , das Acetat bei 145° (wohl ein Druckfehler), das Jodid bei 172 bis 175° ; nach Schorlemmer noch der Alkohol bei 150 bis 155° , das Acetat bei 160 bis 170° . Ein zweiter primärer Hexylalkohol ist von Rossi***) aus Capronsäure (aus Amylcyanid bereitet) dargestellt. Nach Rossi soll er identisch mit dem Petroleumalkohol sein.

Somit will es scheinen, dass unser Hexylalkohol ein neuer ist, seines hohen Siedepunktes wegen (19 bis 20° höher als Lieben's normaler Amylalkohol) sind wir geneigt, ihn für den normalen zu halten, können jedoch mit Bestimmtheit hierüber noch Nichts entscheiden. Es würde nöthig sein, einerseits eine genaue Vergleichung der durch Oxydation entstehenden Säure mit Lieben's normaler Capron-

*) Ann. Chem. Pharm. 124. 289.

**) Schorlemmer, diese Ber. 1870. 615.

***) Rossi, Ann. Chem. Pharm. 138, 176.

säure vorzunehmen, anderseits den entsprechenden Kohlenwasserstoff darzustellen und mit dem Dipropyl zu vergleichen. Die Säure haben wir in genügender Menge erhalten und einige Verbindungen derselben dargestellt, müssen aber die weiteren Angaben Lieben's abwarten; wir können jedoch mittheilen, dass die Siedepunkte beider Säuren ziemlich genau übereinstimmen. Wir fanden bei 761.17 Mm. Druck auf 0° reducirt den Siedepunkt bei 204.5 bis 205°, Lieben denselben Siedepunkt bei 738.5 Mm. Druck. Wir werden später auf diesen Gegenstand zurückkommen und beabsichtigen noch, Capronsäuren andern Ursprungs ebenfalls einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen.

242. H. Vogel: Untersuchungen über das unsichtbare photographische Bild.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die Bilder, welche auf Jodsilberplatten in der Camera obscura erzeugt werden, sind bekanntlich anfangs unsichtbar und werden erst sichtbar durch Quecksilberdämpfe oder durch einen Silberniederschlag in statu nascendi, indem man die Platte in eine frische Mischung von Eisenvitriol und Silbernitrat legt. In beiden Fällen schlägt sich das Metall (feinzertheiltes Ag oder Hg) auf den Stellen nieder, die vom Lichte getroffen worden sind, indem das Jodsilber durch die Belichtung die Fähigkeit erlangt, Silbertheilchen und Quecksilbertheilchen anzuziehen und festzuhalten. Man nennt diesen secundären Process den Entwicklungsprocess.

Jodsilber, welches mit Ueberschuss von Jodkalium gefällt ist, ist lichtunempfindlich (Schnauss) oder doch sehr wenig lichtempfindlich (Lea). Das mit Ueberschuss von Silbersalz gefällte Jodsilber ist dagegen höchst lichtempfindlich.

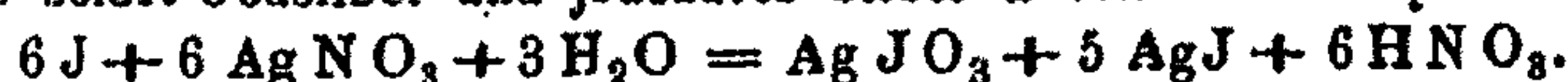
Lichtunempfindliches Jodsilber wird durch Benetzen mit Silberlösung sofort lichtempfindlich, ebenso wirken Tannin, Pyrogallussäure, Gallassäure (Poitevin), Blutlaugensalz (Hunt). 1865 erkannte ich, dass diese Lichtempfindlichmacher oder Sensibilisatoren alle eine gemeinsame Eigenschaft haben: sie binden sehr energisch freies Jod, und wies ich nach, dass alle andern jodbindenden Körper, welche keine Zersetzung auf Jodsilber an sich ausüben, die Veränderung des Jodsilbers im Lichte ebenfalls sehr energisch befördern. Dadurch wurde es wahrscheinlich, dass Jodsilber sich analog dem chromsauren Kali verhält, d. h. dass es nur lichtempfindlich ist bei Gegenwart eines Körpers, der sich mit einem der bei der Belichtung freiwerdenden Bestandtheile verbindet. Danach geht bei der Belichtung eine Reduction des Jodsilbers vor sich, indem sich ein Silberjodür bildet und

Jod chemisch von den gegenwärtigen Körpern gebunden wird. Neuere Untersuchungen haben diese Erfahrungen bestätigt, dabei aber einen auffälligen Unterschied in dem chemischen Verhalten des Jodsilbers im Lichte ergeben, je nachdem dasselbe unter Silbersalz oder unter einem der andern genannten Körper dem Lichte ausgesetzt wird.

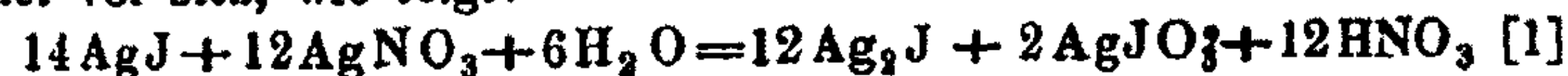
Unter Höllenstein belichtetes Jodsilber verliert durch Behandeln mit Jodkaliumlösung den Lichteindruck vollständig. Es ist unmöglich, nachher in der oben genannten Weise ein Bild darauf zu entwickeln. Ich erkannte dies schon vor 7 Jahren (siehe Photogr. Mittheilungen, Heft 2, p. 22). Unter Blutlaugensalz belichtetes Jodsilber dagegen verliert durch Jodkaliumlösung, wie ich neuerdings beobachtete, den Lichteindruck nicht.

Die Ursache dieser Erscheinung dürfte in der eigenthümlichen Reaction des Jods auf Höllensteinlösung zu vermuthen sein.

2 AgJ zersetzen sich in Ag₂J und J, letzteres bildet mit Silbersalz sofort Jodsilber und jodsaures Silber neben freier Salpetersäure:

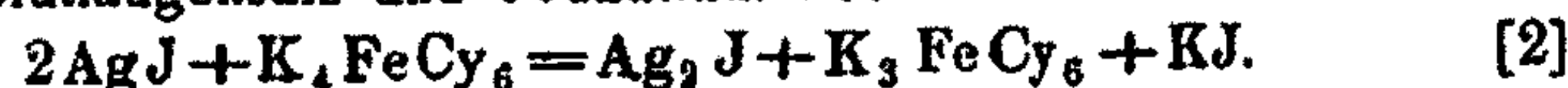


Geht diese Reaction bei Einwirkung von Licht vor sich, so wird das entstandene AgJ bei Gegenwart eines AgNO₃-Ueberschusses sofort weiter reducirt und bildet dann Silberjodür. Die Reaction geht daher vor sich, wie folgt:

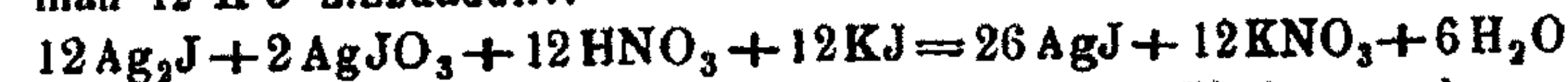


Die Stellen, wo das Licht gewirkt hat, d. h. das unsichtbare Bild, enthalten demnach Silberjodür, Silberjodat und freie Salpetersäure.

Ganz anders ist die Zersetzung bei Gegenwart von gelbem Blutlaugensalz. Dieses geht bei Aufnahme von Jod aus dem Jodsilber in rothes Blutlaugensalz und Jodkalium über:



Nun ist es bekannt, wie leicht Jodate in Berührung mit Jodiden bei Gegenwart freier Säure freies Jod liefern. Diese Reaction geht auch vor sich, wenn Jodkalium auf das unter Silberlösung erzeugte Jodsilberbild (Gleichung 1) wirkt, und das so entstandene, freie Jod verwandelt das Silberjodür sofort wieder in Jodid und das Bild verschwindet, die rechte Seite der Gleichung 1 ergiebt dieses sofort, wenn man 12 KJ binzudaddirt:



Solche Reaction ist natürlich bei dem unter Blutlaugensalz reducirten Jodsilber nicht möglich (siehe rechte Seite der Gleichung 2), da unter den gegebenen Bedingungen Jodkalium und rothes Blutlaugensalz sich gegenseitig nicht zersetzen.

Lea beobachtete, dass der unter Silberlösung (siehe Gleichung 1) entstandene Lichteindruck bei längerem Stehen im Dunkeln wieder verschwindet. Er ist deshalb der Meinung, dass die Veränderung des

Jodsilbers im Licht nur eine physikalische sei. Es ist aber chemisch sehr leicht erklärbar, dass die Zersetzung wie in Gleichung 1 auch im umgekehrten Sinne erfolgen, d. h. die linke Seite der Gleichung wieder in die rechte Seite sich umsetzen kann.

Diese Erscheinungen erleiden aber eine sehr erhebliche Störung, wenn die Silberlösung, unter welcher Jodsilber belichtet wird, nicht rein ist. Solcher Fall ist in der Praxis sehr häufig. Das Collodium, welches als Träger des Jodsilbers dient, enthält Spuren von Nebenproducten der Pyroxylinfabrikation, vielleicht Dextrin, Glucose, Nitroglucose etc.

Diese sammeln sich in dem Silberbade, in welches die Collodium-Platten getaucht werden, an und schliesslich erweisen sich die in solchem altem Bade präparierten Platten sehr wenig empfindlich.

Der Lichteindruck auf solche bei Gegenwart von organischen Substanzen unter Silberlösung belichteten Jodsilberplatten wird durch Jodkalium nicht zerstört, während, wie oben gezeigt wurde, der unter einer Silberlösung entstandene Lichteindruck durch Jodkalium verschwindet.

Ganz geringe Mengen von organischen Zersetzungsproducten reichen schon zur Erzeugung gedachter abnormer Wirkung eines Silberbades hin. Bei einem Versuche mit solcher verunreinigten Silberlösung, deren Rauminhalt 1200 Cubikcent. und deren Silbersalzgehalt 10% betrug, genügten 6 Tropfen, d. h. 0,006 übermangansauren Kalis, um die störenden Substanzen zu zerstören und die Silberlösung wieder in normalen Zustand zu versetzen.

Merkwürdig und für jetzt noch nicht gut erklärbar ist es, dass auch gelbes Blutlaugensalz den unter Silbersalz entstandenen Lichteindruck zerstört, während doch auf der andern Seite gerade dasselbe Blutlaugensalz die Veränderung des Jodsilbers im Lichte sehr entschieden befördert. (Gleichung 2.)

Die Zersetzung, welche bei Gegenwart anderer jodbindenden Körper während der Belichtung des Jodsilbers vor sich geht, ist der in Gleichung 2 angegebenen analog. Meistens entsteht ein Oxydationsproduct und ein Körper vom Typus der Jodwasserstoffsäure, so z. B. mit schwefligsaurem Natron:



Vergleicht man Gleichung 1 mit 2 und 3, so ergibt sich, dass 14 Aeq. Jodsilber bei der Belichtung unter Silberlösung 12 Aeq. Silberjodür liefern, unter Blutlaugensalz und andern Körpern dagegen nur 7. Daher erklärt sich's, warum das unter Silbersalz entstandene Bild viel intensiver ist, als die Bilder, welche unter andern Sensibilisatoren entstehen, und daher zieht man in der photographischen Praxis Silbersalzlösung allen andern Sensibilisatoren vor.

243. L. Carius: Ueber die Zersetzung der Salpetersäure in der Wärme.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die Salpetersäure liefert in der Wärme bekanntlich ein rothbraunes Gasmisch, aus dem sich beim Abkühlen Wasser, d. h. verdünnte Salpetersäure und Untersalpetersäure condensiren, während Sauerstoff gasförmig bleibt. Diese Zersetzung beginnt, wie Mitscherlich (Pogg. Ann. 18, 152) fand, schon beim Sieden der möglichst wasserfreien Säure und soll beim Glühen vollständig sein nach der Gleichung:



Die sichere Entscheidung über die Natur der Zersetzungsproducte, sowie die allmälige Zunahme der Zersetzung mit der Temperatur und deren Beendigung ist natürlich mit grossen Schwierigkeiten verbunden; ich darf aber hoffen, dass diese Fragen mit einer wahrscheinlich für alle Zwecke genügenden Genauigkeit durch die mitzutheilenden Versuchs-Resultate gelöst werden.

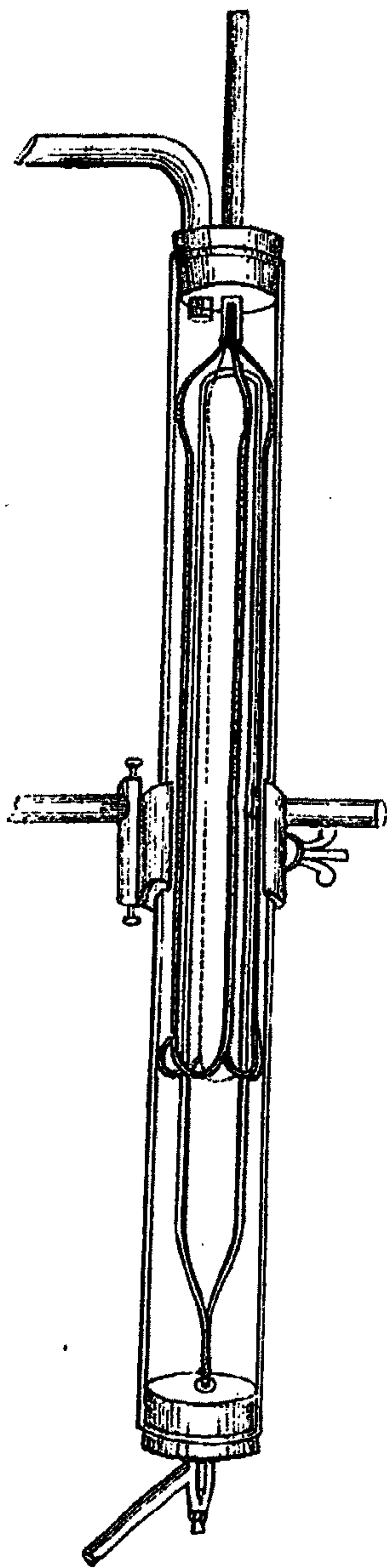
Es ist bekannt, dass bei Destillation möglichst wasserfreier Salpetersäure eine endlich farblose, verdünnte Säure zurückbleibt, die bei weiterer Destillation noch verdünnter wird. Die genaue Feststellung dieser Thatsache und der Abhängigkeit des scheinbaren Endpunktes dieses Verdünnterwerdens vom Drucke verdanken wir Roscoe (Liebig's Ann. 116, 203). Meine Versuche zeigten für die Salpetersäure bei Zersetzung unter höherem Druck das ganz analoge Verhalten: indem sich das Rohr mit intensiv rothgelben Dämpfen füllt, bleibt (bei hinreichenden Mengen Säure) eine fast farblose Flüssigkeit, die beim Oeffnen des heissen Rohrs verdampft, und veranlasst, dass in letzterer ein nur sehr schwach gefärbter Dampf von im Verhältniss zur stattgehabten Zersetzung verdünnter Säure zurückbleibt. Ferner übt auch bei hoher Temperatur die Beimengung von Wasser einen erheblichen Einfluss auf die Zersetzungsgrösse der Salpetersäure aus. Aus diesem Verhalten folgt als erste Bedingung, dass bei meinen Versuchen die angewandte Menge Salpetersäure sicher vollkommen vergast und die Gase ebenso gemengt werden mussten, beides natürlich bei der Zersetzungstemperatur. Leider wird durch das genannte Verhalten ein häufig vorzüglicher Weg für die vorliegende Arbeit unmöglich, nämlich die Diffusion des erzeugten Gasmengens in ein weiteres Gas, da dieselbe zugleich weitere Veränderungen (ganz ähnlich der directen Anwendung eines chemischen Reagens) zur Folge haben würde. So blieben denn als Grundlagen für die Untersuchung nur übrig:

1) Die Bestimmung der spec. Gewichte der erzeugten Dampfmenge, wesentlich nach der Methode von Dumas, doch so, dass Vergasung und Mengung der Gase erst völlig im geschlossenen Gefässe und bei der gewünschten Temperatur erfolgten, erst

dann durch vorübergehende Oeffnung des Gefäßes der Druck der Gase bestimmt wurde (gleich dem der Atmosphäre gemacht), und endlich die Wägung und Messung des Dampfes geschah. Bei Beschreibung dieser ersten Methode muss ich mich hier auf Folgendes beschrän-

ken: die Art der Gewichtsbestimmung war die der Methode von Dumas und ausserdem zur Controle eine chemische, durch Wägung des von der im Versuchsrohr rückständigen Salpetersäure neutralisirten Bariums als schwefelsaures Salz. Zur Volumbestimmung war ausser der Cubicirung des Versuchsrohres noch die Messung der im letzteren zugleich rückständigen Luft erforderlich, und musste noch eine Correction angebracht werden, bezüglich des über Wasser unabsorbirt bleibenden Theils des durch Zersetzung der Salpetersäure freigewordenen Sauerstoffs, welche Correction durch besondere Versuche festgestellt war.

2) (Zugleich neue Methode der Dampfdichte-Bestimmung) die Messung des Volumens des Dampfgemenges, welches bei bestimmter Temperatur aus einer schon gewogenen Menge Salpetersäure gebildet wird. Diese zweite Methode habe ich aufgesucht, um die Resultate der ersten auf unabhängigem Wege zu controliren, und muss dieselbe, als von den bekannten völlig verschieden, etwas näher beschreiben: Die Substanz wird in zugeschmolzener Kugel abgewogen, in das als Versuchgefäß dienende weite Glasrohr gebracht, dieses mit einem indifferenten Gase, hier Luft, gefüllt und zu einer langen capillaren Spitze ausgezogen, bei bekannter Temperatur und Druck zugeschmolzen. Nach dem Zerschellen der Substanzkugel wird das Rohr erhitzt, und zwar hinreichend lange bei constanter Temperatur und unter häufigem Drehen in horizontaler Lage, um eine ganz vollkommene Mengung der Gase zu bewirken; alsdann schiebt man die



capillare Spitze des Versuchsrohres durch eine bisher geschlossene, enge Oeffnung des vorderen Korkes etwas vor, lässt dieselbe in der Flamme aufblasen und schmilzt wieder zu, sobald kein Gas mehr hervordringt, indem zugleich die Temperatur des Bades und der Barometerstand notirt werden. Als Bad diene vorzüglich ein Dampfbad. Die Figur (S. 829) zeigt die Construction des ganzen einfachen Apparates wohl genügend. Nach dem Erkalten wird die Spitze des Rohrs unter einer Flüssigkeit geöffnet, welche eine Tension der Dämpfe der rückständigen Substanz verhindert (Wasser, sehr verd. Natronhydratlösung), durch Wägung und Messung das Volum des rückständigen, indifferenten Gases und darauf weiter der ganze Inhalt des Gefäßes gefunden.

Aus diesen Versuchen ist bekannt: A das Gewicht der angewandten Substanz, S^o das Volum des indifferenten Gases*), v das nach dem Aufblasen rückständige Volum des letzteren**), V' das Gesamtvolum des Gasgemenges im Momente des Zerschmelzens, alle Gasvolumina bei 0° und 0.76 M. Diese sind alle zur Auffindung des Volums des Dampfes W' der Substanz und damit der Dampfdichte erforderlichen Elemente, denn es ist

$$W' = \frac{(V' - v) \cdot S^o}{v} \quad \text{und} \quad s = \frac{A}{W'} \times 773.$$

Die neue Methode empfiehlt sich besonders für solche Fälle, wo man die leichte und sichere Wägung der Substanz anzuwenden wünscht, ohne wie bei der nach Gay-Lussac über Quecksilber experimentiren zu können. Die Methode hat nur eine schwierigere Bestimmung, nämlich die von v, welche besonders genau auszuführen ist. Von den Versuchen zur Prüfung der Genauigkeit der Methode kann ich hier nur die Resultate dreier Dampfdichtebestimmungen des Broms anführen.

Gefunden:	Berechnet Br = 80:
5.409 — 5.438 — 5.516	5.544.

Ich hoffe durch noch häufigere Anwendung Verbesserungen der Methode zu erhalten, besonders bezüglich der Erhitzung, wobei ich den Thermostaten von Bunsen anzuwenden denke.

Freibleibendes Sauerstoffgas aus Salpetersäure. Eine exacte Messung des bei der Zersetzungstemperatur selbst aus Salpetersäure freiwerdenden Sauerstoffgases scheint unmöglich zu sein. Für vorliegenden Zweck war es erforderlich, die Mengen desselben zu kennen, welche nach dem Erkalten und über Wasser unabsorbirt blieben. Ich habe daher zahlreiche Versuche angestellt, wobei Salpeter-

*) Dabei muss vom Cubikinhalte des Gefäßes das Volum der flüssigen Substanz abgezogen werden.

***) Bei den Versuchen mit Salpetersäure bedarf v' noch der Correction bezüglich des freigebliebenen Sauerstoffs.

säure in verschiedenem Verhältniss mit Luft eingeschlossen erhitzt, und aus der Volumenzunahme der Luft nach dem Oeffnen über Wasser das Volum des freibleibenden Sauerstoffs gefunden wurde. Da eine nähere Beschreibung hier nicht möglich ist, so gebe ich gleich einige der gefundenen Zahlen:

1 Grm. Salpetersäure liefert Sauerstoffgas:

Temp.	Bei Anwesenheit von Luft:			Berechnet
	15 Cbc.	250 Cbc.	1200 Cbc.	
130°	13.08 Cbc.	15.47 Cbc.	16.89 Cbc.	17.26 Cbc.
180	22.70 "	33.30 "	33.46 "	37.26 "
200	23.39 "	—	50.80 "	52.05 "

Die Versuche zeigten, dass die Bestimmung nur mit geringer Genauigkeit gelingt, die indess für ihren Hauptzweck, die Correction bei dem spec. Gew. ausreicht. Die Sauerstoffmenge steigt bis zum gewissen Punkte mit der beigemengten Luft, und mit der Zersetzungstemperatur; über 200° etwa wurden aber für gleichen Luftzusatz annähernd gleiche Mengen Sauerstoff gefunden. Berechnet man endlich aus den spec. Gew. der Dampfgemenge (hier nach 1. Meth.) die freigewordenen Sauerstoffmengen, so sind diese unter 200° annähernd gleich den bei viel Luft gefundenen. Verdünnte Salpetersäure liefert rasch kleinere Sauerstoffmengen.

Die zu den mitgetheilten Versuchen benutzte Salpetersäure enthielt noch 0.45 pCt. Wasser; wasserfreier konnte ich dieselbe ähnlich wie schon Roscoe nicht erhalten. Die bei den Bestimmungen direct gefundenen Gewichte und Volumina bedürfen daher zunächst noch der Correction bezüglich dieser 0.45 pCt. eingemengten Wassers; ferner ergab eine Versuchsreihe mit verdünnterer Salpetersäure, dass der Einfluss der Einmischung von Wasser auf das spec. Gewicht der Dampfgemenge sehr erheblich bei grösseren Mengen, bei 0.45 pCt. aber so klein ist, dass er in die Versuchsfehler fällt, und die wie genannt corrigirten spec. Gew. als für wasserfreie Salpetersäure angesehen werden dürfen.

Im Folgenden gebe ich nun eine Uebersicht der spec. Gew. der Dampfgemenge aus Salpetersäure, bis 256°, wie dieselben aus der Interpolation der directen Resultate folgen, über 256° zwei der letzteren.

Temp. der Zersetzung	Spec. Gew. des Dampfgemenges		
	Luft = 1	Diff.	H = 1
86°	2.05		29.6
100	2.02		29.1
130	1.92	0.10	27.6
160	1.79	0.13	25.8
190	1.59	0.20	23.0
220	1.42	0.17	20.4
250	1.29	0.13	18.6
256	1.25		18.0
265	1.24		17.9
312	1.23		17.8

Die Versuche haben also eine, wenn auch nicht gleichmässige, Abnahme des spec. Gew. der Dampfgemenge mit Zunahme der Temperatur ihrer Bildung ergeben, bis zu der ungefähren Grenze von 256°, von wo bis 312° sieben Versuche fast genau das gleiche spec. Gew., nämlich nahezu 1.25 ergaben.

Der erste Zweck dieser Arbeit war, den Druck der Gase beim Erhitzen von Salpetersäure im geschlossenen Rohre beurtheilen zu können; er ist für die Verwendung bei der Elementaranalyse völlig erreicht. Es entsteht nun aber die wichtige Frage, ob diese spec. Gew. überhaupt zur Beurtheilung der Zersetzungsgrade der Salpetersäure benutzt werden können. Letzteres ist sicher nur dann möglich, wenn die Natur der Zersetzungsproducte auf einem von vorliegenden Bestimmungen unabhängigen Wege festgestellt wurde. Es kommen hier als mögliche Zersetzungsproducte der Salpetersäure in Betracht: Wasser, Untersalpetersäure, salpetrige Säure und Stickoxydgas, welches besonders durch Zerlegung der beiden vorgenannten durch Wasser auftreten könnte. Gegen das Vorkommen von salpetriger Säure spricht bei niederen Temperaturen das noch reichliche Vorhandensein von unzersetzter Salpetersäure und bei stärkerer Zersetzung das leichte Zerfallen der salpetrigen Säure für sich und besonders mit Wasser in der Wärme. Das Vorhandensein von Stickoxydgas wird höchst unwahrscheinlich durch die Farbe der Zersetzungsproducte, die selbst nahe der Glühhitze noch rothbraun sind, bei niederer Temperatur ferner durch die Gegenwart von Salpetersäure, bei höherer von reichlichen Mengen Sauerstoff. Diesen noch sehr unsichere Schlüsse gestattenden Thatsachen haben nun meine Versuche hinzugefügt: Das spec. Gew. des Dampfgemenges bleibt von etwa 256° bis 312° constant, es scheint also keine Aenderung der Zusammensetzung des letzteren mehr

stattzufinden; und zwar ist es $18 (H = 1)$, d. b. 4×31.5 dem spec. Gew. des Salpetersäuredampfes; dieses spec. Gew. muss aber gerade eintreten, wenn die Zersetzung nach der Gleichung



beendet wäre. Um weiteren Anhalt über die wirkliche Beendigung der Zersetzung zu haben, stellte ich eine Versuchsreihe mit Salpetersäure von steigender Verdünnung an, die in der Länge nach durchsichtigen Röhren erhitzt, und die Temperatur einer eintretenden Färbung notirt wurde. Ich führe darüber hier nur an, dass eine Säure von 99 pCt. Wassergehalt bei 250° sehr deutlich rothgelbe Färbung zeigt und eine solche von 99.5 pCt. bei 265° schwache Färbung, die bei stärkerem Erhitzen nicht weiter zunahm. Dies Verhalten deutet ebenso auf die wirkliche Beendigung der Zersetzung, als wegen der überaus grossen Menge vorhandenen Wassers auf das Nichtvorhandensein von salpetriger Säure und Stickoxydgas. Nach Allem glaube ich für die hier vorkommenden Fragen mit genügender Sicherheit annehmen zu dürfen, dass die Salpetersäure bei den Temperaturen meiner Versuche allein nach der genannten Gleichung zerlegt wird, und dass diese Zersetzung bei ungefähr 256° beendigt ist.

Um hiernach nun weiter aus den gefundenen spec. Gew. die Zersetzungsgrösse unter 256° aufzusuchen, habe ich mich der Formel

$$S(n + m) = S' \cdot n$$

bedient, worin S das gefundene spec. Gew., S' das des unzersetzten Salpetersäuredampfes ($H = 1$), n die Zahl der in Betracht kommenden Volume des letzteren bedeuten und m die Volumenzunahme von 4 Vol. Salpetersäuredampf bei völliger Zersetzung angiebt; m ist über 130° stets = 3, unter 130° aber wegen des höhern spec. Gew. des Untersalpetersäuredampfes kleiner, und muss nach letzterem berechnet werden.*)

Die Procente der Zersetzung folgen, da $n \cdot S' = \frac{n}{2} \cdot 63$ die Molekularzahl der je in Betracht kommenden Salpetersäuremenge ist aus

$$p = \frac{100 \times 4 S'}{n \cdot S'} = \frac{400}{n}$$

Ferner findet man leicht die Sauerstoffmengen, welche 1 Grm. Salpetersäure bei der Zersetzung liefert. Die folgende Tabelle giebt die so aus den für die beigesetzten Zersetzungs-Temperaturen gefundenen spec. Gew. berechneten Werthe:

*) Am einfachsten mit Hilfe der von Naumann (Liebig's Ann. Suppl. VI, 203) berechneten Procente der Zersetzung von N_2O_4 in $(\text{NO}_2)_2$.

Temp. d. Zersetzung	Spec. Gew. H = 1	Procente der Zersetzung	Sauerstoff aus 1 Grm. NHO ₃
86°	29.6	9.53	8.43 Cbc.
100	29.1	11.77	10.41 "
130	27.6	18.78	16.62 "
160	25.8	28.96	26.22 "
190	23.0	49.34	43.69 "
220	20.4	72.07	63.77 "
250	18.6	93.03	82.30 "
256	18.0	100.00	88.47 "

Ich schliesse mit der Bemerkung, dass ich mir erlauben werde, über die auf die Oxydation durch Salpetersäure gestützte Elementaranalyse demnächst die nun beendigten Versuche mitzutheilen.

244. C. Rammelsberg: Ueber den gegenwärtigen Stand der Blei- und Silberhüttenprocesse, insbesondere auf dem Oberharz.

(Vortrag des Verfassers in der Sitzung vom 9. Octbr.)

Der Vortragende besprach die Methoden der Verhüttung des Bleiglauzes, das Röstschnelzen im Flammofen und die Zersetzung durch Eisen oder die Niederschlagsarbeit im Schachtofen. Er schilderte in kurzem Ueberblick die geognostischen, berg- und hüttenmännischen Verhältnisse des Oberharzes und erläuterte die Reform der älteren Schmelzprocesse, die Anwendung eisenreicher Schlacken und der Rache- und runden Oefen.

Sodann verglich er die Entsilberungsmethoden des Bleies und besprach insbesondere die von Karsten und Parkes erfundene Silberextraction durch Zink und ihre Ausföhrung unter Mithölfe von Wasserdampf, namentlich auf Lautenthalerhütte.

245. Robert Sachsse: Ueber einige stickstoffhaltige Verbindungen des Milohzuckers.

(Eingegangen am 30. Octbr.)

Dusart, Thenard und Schützenberger haben durch Einwirkung von Ammoniak auf Koblenhydrate stickstoffhaltige Producte erhalten, deren unerquickliche Eigenschaften indess eine nähere Untersuchung verhinderten. Es liess sich hoffen, dass durch Ersetzung

des Ammoniaks durch eine minder energisch wirkende Stickstoffbase bessere Resultate zu erhalten sein würden. Ich habe daher über die Einwirkung von Anilin auf Kohlenhydrate, zunächst auf Milchzucker, einige Versuche angestellt, deren vorläufiges Ergebniss im Folgenden mitgetheilt werden soll. Erhitzt man 1 Thl. Milchzucker mit 2 Thln. Anilin in einer offenen Kochflasche, so löst sich ersterer allmählig unter bedeutendem Schäumen der Flüssigkeit auf. Eine Gasentwicklung findet hierbei nicht statt. Man thut wohl daran, bei dem Erhitzen das Gefäss fortwährend umzuschwenken, und lieber eine geringe Menge des Milchzuckers ungelöst zu lassen, als das Erhitzen zu lange fortzusetzen. Sobald das anfangs auftretende Schäumen der Flüssigkeit fast ganz aufgehört hat, unterbricht man das Erhitzen, und setzt, nachdem die Masse fast ganz erkaltet ist, das gleiche Volumen absoluten Alkohols zu. Hierdurch wird die Flüssigkeit so weit verdünnt, dass sie sich, wenn auch langsam, filtriren lässt. Im Filtrat oder, wenn das Filtriren besonders langsam von Statten geht, bereits im Kolben und auf dem Trichter setzt sich nach und nach ein dicker Krystallbrei ab. Man trennt denselben von der Flüssigkeit, wäscht mit Alkohol, presst zwischen Fliesspapier aus und kocht ihn dann zweimal mit Aether und etwa dreimal mit absolutem Alkohol aus, filtrirt heiss, presst abermals aus und löst in sehr wenig heissem Wasser, filtrirt, versetzt das Filtrat mit 5- bis 6fachem Volumen absoluten Alkohols, dann mit einer grossen Menge Aether und überlässt die klare Flüssigkeit der Ruhe. Nach einiger Zeit setzen sich blendend weisse Krystallnadeln ab. Man filtrirt und versetzt das Filtrat nochmals mit Aether, wodurch sich nach einiger Zeit eine zweite Krystallisation abscheidet. Beide Krystallisationen ausgepresst und im Wasserbade getrocknet, bilden das reine Product. Man erhält von 30 Grm. angewandten Milchzuckers etwa 8 bis 10 Grm. desselben.

Bei der beschriebenen Reaction erhält man je nach Umständen, die noch nicht näher ermittelt worden sind, zwei verschiedene stickstoffhaltige Producte, entweder eins oder das andere allein oder ein Gemenge beider. Die Analysen des einen Products ergeben Zahlen, die zu der Formel $C_{30}H_{49}NO_{21}$ führten:

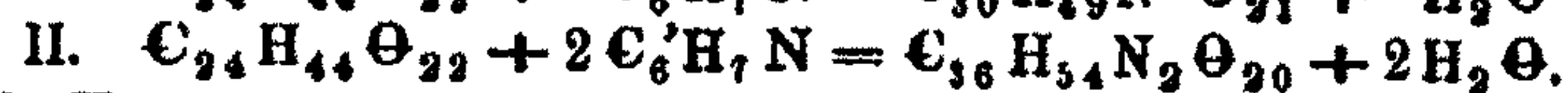
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	47.44	—	47.43
H	6.36	—	6.45
N	1.80	1.86	1.84.

Producte anderer Darstellungen ergaben bei den Analysen 47.77 — 47.76 — 47.68 pCt. Kohlenstoff und ebenso einen etwas höheren Stickstoffgehalt, als obiger Formel entspricht. Sie waren daher offenbar noch etwas mit der zweiten Verbindung, die sich bei der in Rede stehenden Reaction bilden kann, verunreinigt.

Diesem letztgenannten Körper muss man nach den bisher ausgeführten Analysen die Formel $C_{36}H_{54}N_2O_{20}$ zuweisen:

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
C	51.63	51.63	51.68	51.53	51.79
H	6.66	6.47	6.69	6.85	6.47
N	3.20	3.30	3.22	—	3.36

Die Entstehung beider Körper lässt sich ausdrücken durch die folgenden beiden Gleichungen:



Beide Körper sind sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in absolutem Alkohol, fast unlöslich in reinem Aether. Sie reduciren alkalische Kupferoxydlösung. Versetzt man ihre wässrige Lösung mit Brom, so verschwindet dasselbe augenblicklich.

Die weitere Untersuchung dieser Körper wird in dem hiesigen agriculturchem. Laboratorium Hr. Kern vornehmen, dem ich bereits die Mehrzahl der angeführten analytischen Daten verdanke. Es wird wahrscheinlich gelingen, durch nochmalige Einwirkung von Anilin die Verbindung mit dem niederen Stickstoffgehalt in die mit dem höheren überzuführen. Auch andere Kohlenhydrate, namentlich Traubenzucker, so endlich Mannit, lösen sich mit Leichtigkeit in Anilin. Ich behalte mir deren Untersuchung in der angedeuteten Richtung vor.

Leipzig, October 1871.

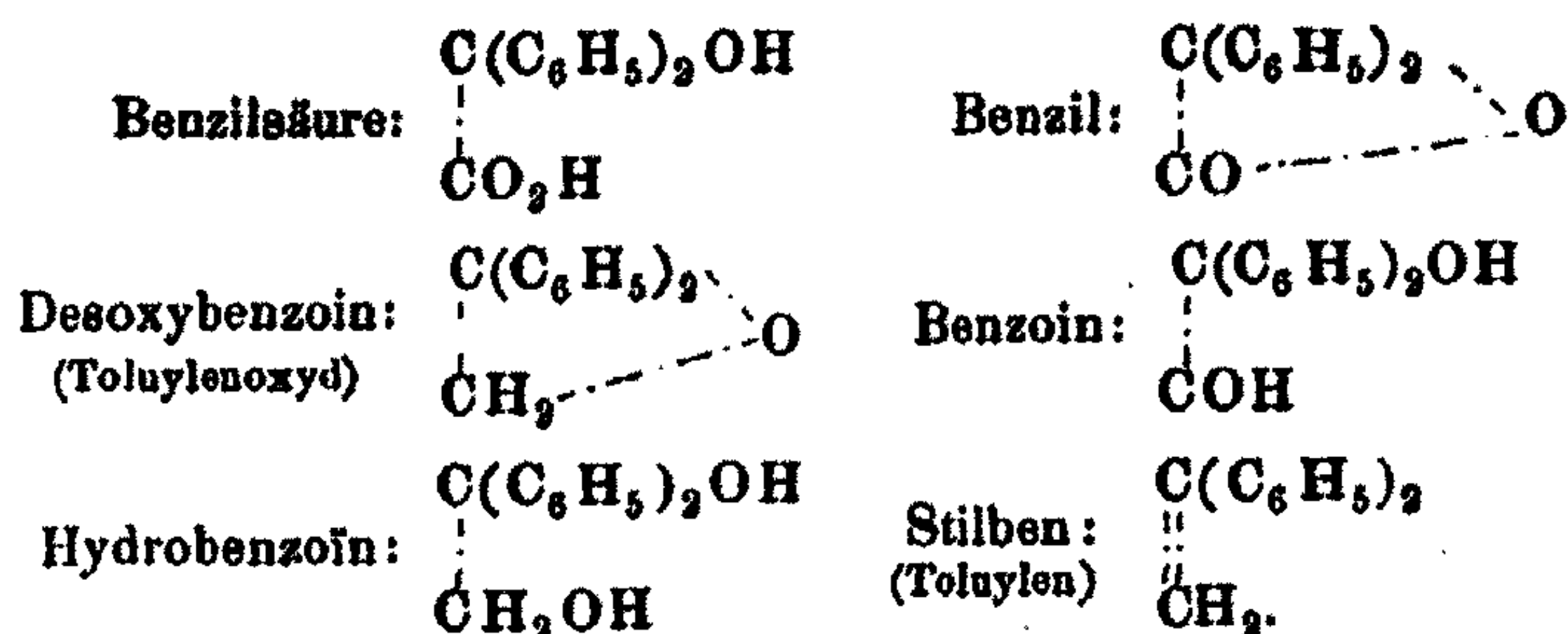
246. Th. Zincke: Beiträge zur Kenntniss der Benzoinreihe.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 30. October.)

Die Constitutionsformeln der Körper dieser Reihe sind bereits einige Mal der Gegenstand theoretischer Speculationen gewesen, doch hat man nicht immer allen bekannten Thatsachen genügend Rechnung getragen. In ihrer neusten Abhandlung*) adoptiren Limpricht und Schwanert, entgegen der früher geäußerten Ansicht, die von Städeler gegebenen Formeln**). Sie stützen sich hierbei auf das Verhalten der Benzilsäure, für welche allerdings nach den Untersuchungen Jena's die Städeler'sche Formel einige Wahrscheinlichkeit hat. Die aufgestellten Formeln sind die folgenden:

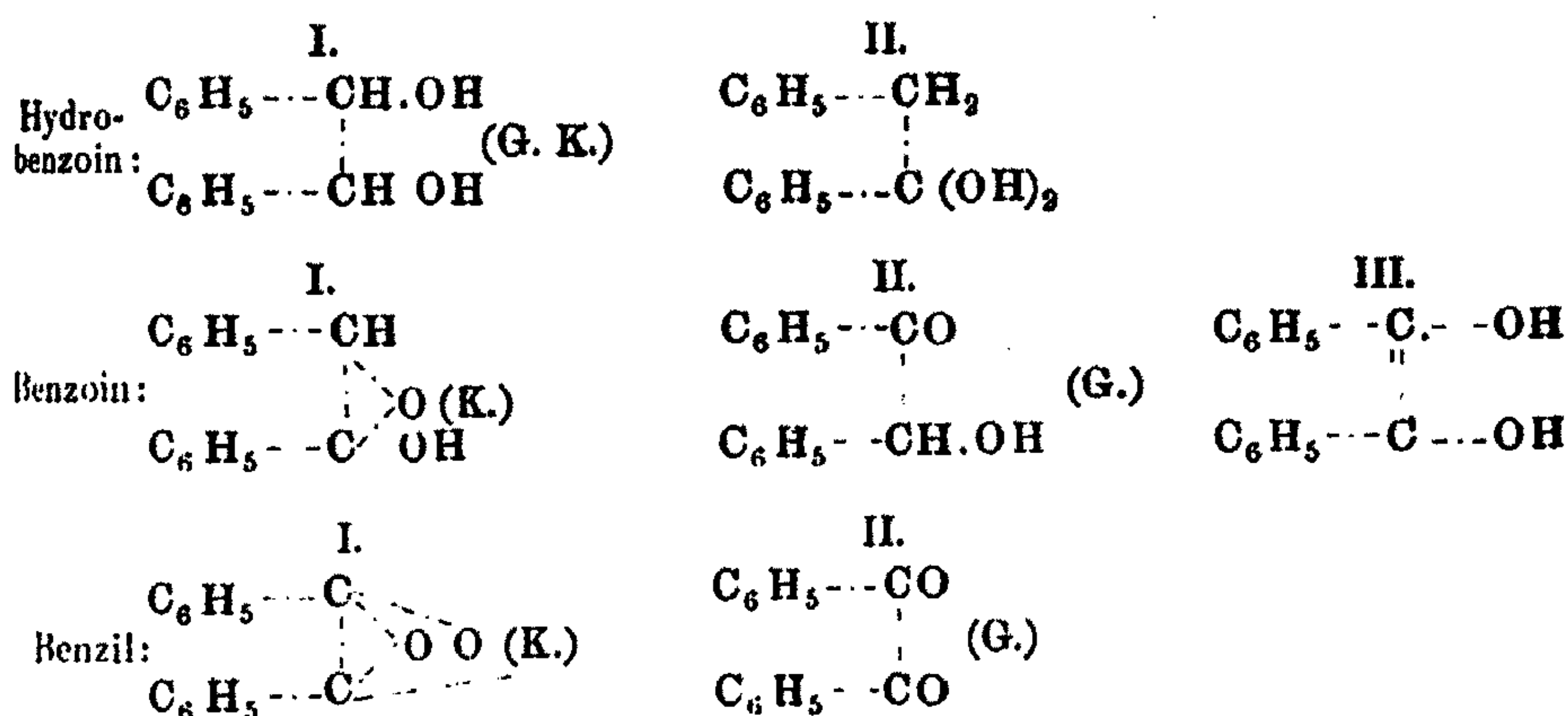
*) Ann. Ch. Pharm. 155. 59.

***) Daselbst 151. 45.



Also auch für das Stilben haben die genannten Chemiker dasselbe Prinzip ($2\text{C}_6\text{H}_5$ an einem Kohlenstoffatom) festgehalten, aber sie kommen dadurch zu einer Formel dieses Körpers, welche weder mit seiner Bildung aus den Schwefelverbindungen des Benzyls, noch mit seinem Uebergange in Dibenzyl ($\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_5$) durch Erhitzen mit Jodwasserstoff*) in Einklang zu bringen ist. Das Stilben kann seinem Verhalten nach diese Formel nicht besitzen, es muss vielmehr — lückenhafte Kohlenstoffverbindung ausgeschlossen — der Formel: $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}::\text{CH---C}_6\text{H}_5$ entsprechen.

Diese Formel ist denn auch von Grimaux**), später von Kekulé***) und anfangs auch von Limpricht und Schwanert†) den theoretischen Betrachtungen über die Glieder der Benzoinreihe zu Grunde gelegt. Die Zahl der alsdann möglichen Formeln ist nicht gross, sie erhellt aus der folgenden Zusammenstellung, in welcher die von Grimaux gegebenen mit G, die von Kekulé mit K bezeichnet sind.

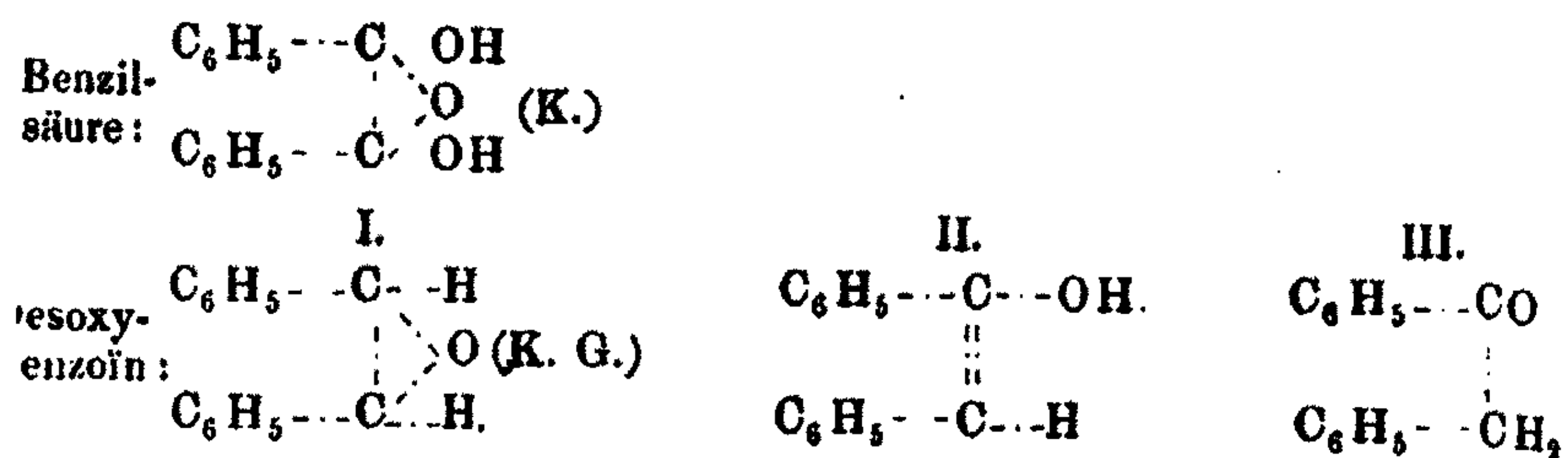


*) Limpricht und Schwanert. Dasselbst 145. 334.

**) Diese Berichte 1869. 280.

***) Dasselbst 1869, 610.

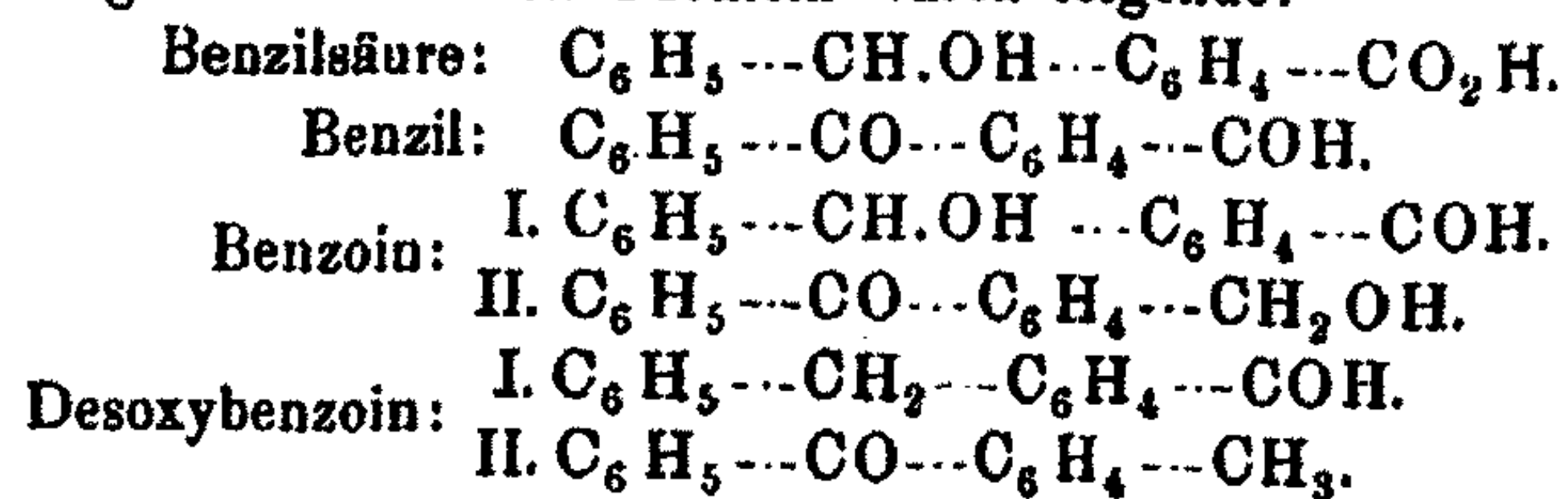
†) Dasselbst 1869, 134



Diese Formeln berücksichtigen, wie man sieht, auch die Bildung dieser Substanzen aus Bittermandelöl, mit welcher die Städeler'schen Formeln in directem Widerspruche stehen, denn bei einer so leichten Bildung, wie die des Benzoin oder Hydrobenzoin aus Bittermandelöl ist, lässt sich schwer einsehen, wie $2\text{C}_6\text{H}_5$ an ein Kohlenstoffatom treten sollen.

Wie aber die von Städeler gegebenen Formeln nicht mit dem Verhalten des Stilbens und der Bildung des Benzoin etc aus Bittermandelöl in Uebereinstimmung zu bringen sind, so stehen die zuletzt mitgetheilten Formeln nicht im Einklang mit dem Verhalten der Benzilsäure. Stilben und Benzilsäure als Ausgangspunkte dieser Reihen benutzt, führen demnach zu ganz verschiedenen Resultaten.

Als ich nun in der Benzhydrylbenzoesäure*) eine mit der Benzilsäure isomere und ihr in manchen Beziehungen ähnliche Säure aufgefunden hatte, lag der Gedanke nahe, die Benzilsäure möge eine derartige Säure sein und unterscheide sich nur durch die relative Stellung der Gruppen. Ich schloss dann weiter rückwärts auf die Constitution von Benzoin, Benzil und Desoxybenzoin. Die mir als möglich scheinenden Formeln waren folgende:



Ein Kriterium dieser drei völlig von einander abweichenden Ansichten mussten das Verhalten der verschiedenen Körper gegenüber Oxydationsmitteln abgeben. Verbindungen, welche den Formeln der ersten Reihe entsprechen, mussten bei der Oxydation Benzophenon liefern, die den Formeln der zweiten Reihe entsprechenden liessen die Bildung von Benzoesäure erwarten, und die der dritten Reihe endlich konnten eine Säure von der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$, oder, wenn die Stellung der Gruppen deren Existenz nicht zulässt, das Oxydationsproduct derselben, also Benzophenon geben.

*) Diese Berichte 1871, 509.

Aus diesem Grunde habe ich Stilben, Benzoin und Benzil der Oxydation unterworfen.

Das Stilben liefert bei der Oxydation Benzoesäure und Bittermandelöl, wie auch Limpricht und Schwanert fanden*). Von einer Mischung, bestehend aus 1 Theil Kaliumbichromat, $1\frac{1}{2}$ Theilen Schwefelsäure und $4\frac{1}{2}$ Theilen Wasser wird es beim Kochen energisch angegriffen; erhitzt man nur kurze Zeit und destillirt dann im Dampfstrom ab, so geht neben unverändertem Stilben, Benzoesäure und Bittermandelöl über, welches letztere leicht in reinem Zustande erhalten werden kann. Beide Producte sind keine Nebenproducte, sie entstehen in beträchtlicher Menge. Das Auftreten von Bittermandelöl kann bei Annahme der Formel $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ für das Stilben nicht überraschen; überall wo doppelte Kohlenstoffbindung zwischen Resten von Fettgruppen stattfindet, scheint Sauerstoff leicht einzutreten und das Zerfallen des Moleküls zu veranlassen. Hier wird ein Molekül Stilben durch Eintritt von 2 O in 2 Moleküle Bittermandelöl gespalten, welches sich dann zum Theil weiter oxydirt. Vergebens habe ich versucht, das Stilben möglichst vollständig in Bittermandelöl überzuführen; in verdünnten Lösungen geht die Oxydation zu langsam vor sich und bei Anwendung concentrirter Mischungen wird, auch wenn man im Destillirapparat erhitzt, doch der grösste Theil in Benzoesäure übergeführt. Das Benzoin liefert bei der Oxydation ebenfalls Benzoesäure und Bittermandelöl, doch verläuft die Oxydation hier in einer Weise, welche einiges Licht auf die Constitutionen desselben wirft. Erhitzt man nämlich Benzoin in einer Retorte mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Schwefelsäure, 4 - 5 Theile Wasser) zum Sieden und lässt nun eine kleine Quantität Kaliumbichromatlösung zufließen, so tritt sofort Reduction der Chromsäure ein, während Bittermandelöl mit den Wasserdämpfen übergeht. Setzt man die Destillation ohne neuen Zusatz von Kaliumbichromat fort, so hört sehr bald das Uebergehen von Bittermandelöl auf, wird jedoch auf einen fernern Zusatz von Kaliumbichromat sofort wieder hervorgerufen und bei einiger Vorsicht kann man das Benzoin in dieser Weise ziemlich vollständig in Bittermandelöl und Benzoesäure zerlegen. Ich erhielt aus 10 Grm. Benzoin 8,3 Grm. Bittermandelöl und etwa 5 Grm. Benzoesäure; ein Theil des Benzoins war nicht zersetzt, ein anderer Theil mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Aehnlich wie Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure wirkt eine Lösung von Kaliumpermanganat, während verdünnte Salpetersäure und auch Arsensäure ohne Wirkung sind.

Was nun endlich das Benzil anbetrifft, so widersteht dasselbe zwar besser dem oben erwähnten Oxydationsgemisch, wird

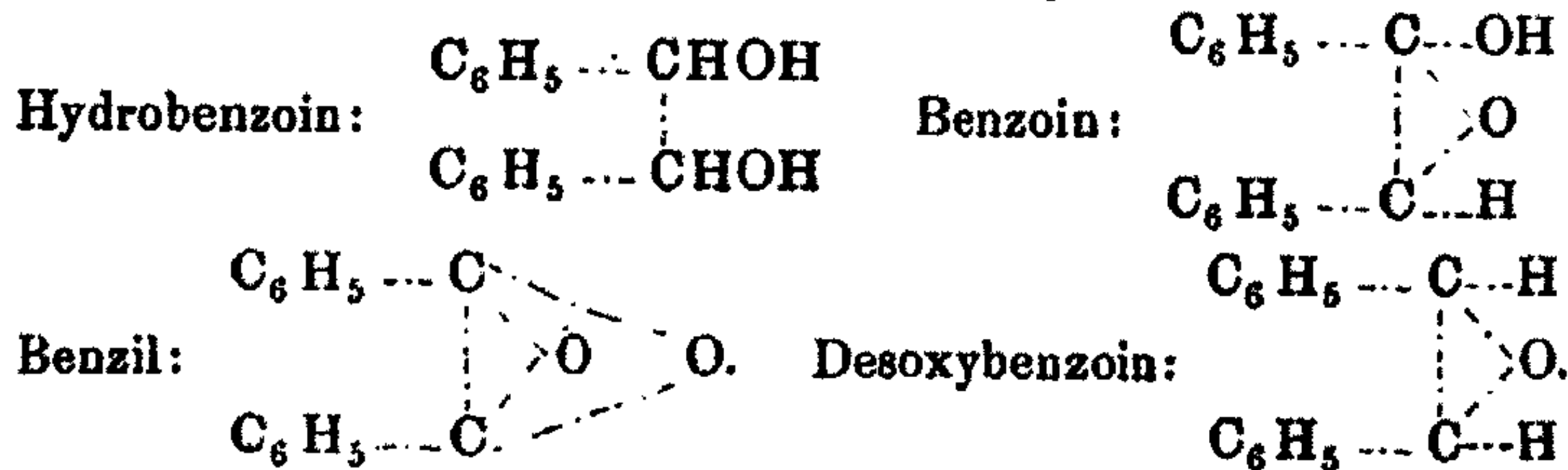
*) Ann. Ch. Pharm. 145, 334.

aber doch bei längerem Kochen damit glatt in Benzoesäure übergeführt.

Diese Versuche beweisen, wie ich glaube, die Unrichtigkeit der Städeler'schen Formeln, so wie der von mir projectirten; in beiden Fällen natürlich die Benzilsäure ausgenommen. Sie machen es dagegen sehr wahrscheinlich, dass Formeln der zweiten Reihe die richtigen sind.

Die bis jetzt bekannten Thatsachen führen also zu dem gewiss überraschenden Resultat, dass Benzil, resp. Benzoin und Benzilsäure nicht in dem allgemein angenommenen einfachen Verhältniss stehen; Benzoin und Benzil können nicht Aldehyd und Anhydrid der Benzilsäure sein. Mit diesem Ergebniss stimmt auch die Bildung der Benzilsäure aus Benzil durch Erhitzen mit alkoholischem Kali; dieselbe ist nicht derart, dass jenes einfache Verhältniss stattfinden wird, es entstehen oft so viel Nebenproducte, wie sie der Uebergang eines Anhydrids in die entsprechende Säure nicht liefern darf.

Soll nun schliesslich entschieden werden, welche unter den Formeln der zweiten Reihe die meiste Wahrscheinlichkeit besitzen, so lässt sich dieses nur durch ein sorgfältiges Studium und Vergleichen der bekannten Thatsachen ermöglichen. Die Zahl der Derivate dieser Verbindungen ist durch die schönen Arbeiten Zinin's, Limpricht's und Schwanert's sehr angewachsen und fast jede weitere Untersuchung der letztern Chemiker fördert neue Körper zu Tage. So wie augenblicklich die Sachen liegen, scheinen mir die folgenden Formeln am besten den bekannten Thatsachen zu entsprechen.

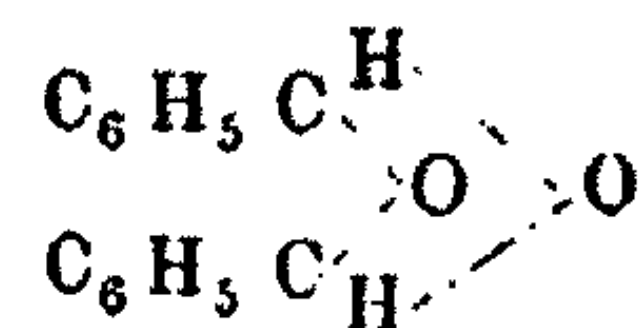


Das Hydrobenzoin macht allerdings Schwierigkeiten, da Limpricht und Schwanert*) geneigt sind, 4 verschiedene Körper dieser Zusammensetzung anzunehmen. Für die aus Bittermandelöl erhaltene Verbindung kann jene Formel kaum einem Zweifel unterworfen sein und es muss überhaupt noch weiter constatirt werden, ob die drei von Limpricht und Schwanert erhaltenen Stilbenalkohole wirklich verschieden sind und nicht nur physikalisch; Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin scheinen chemisch identisch zu sein, da sie beim Behandeln mit Phosphorsuperchlorid dasselbe Chlorid liefern.**)

*) Diese Berichte 1871. 804.

**) Zeitschr. Chem. 1871. 88.

Die Formel des Benzoin wird durch die Oxydationsversuche wesentlich unterstützt. Die Spaltung in Bittermandelöl und Benzoesäure durch Aufnahme von Sauerstoff ergibt sich sofort aus derselben, nicht aber aus Formel II und III. Ebenso steht sie in Einklang mit der Umwandlung in Desoxybenzoin durch Wasserstoff, weniger gut allerdings mit der Bildung des Benzoin aus Hydrobenzoin durch Erhitzen mit Salpetersäure. Eine Zeit lang habe ich auch das Benzoin seiner eigenthümlichen Bildung aus Benzaldehyd wegen für eine dem Paraldehyd analoge Verbindung:



gehalten, bin aber nach den Oxydationsversuchen davon zurückgekommen.

Die Formel des Benzils entspricht seiner Bildung aus Benzoin, seinem Verhalten zu Phosphorsuperchlorid und zu Wasserstoff sowie seinen Beziehungen zu Desoxybenzoin, immerhin verdient aber auch Formel II Beachtung, nach der allerdings durch Wasserstoffeinwirkung Hydrobenzoin oder Toluylhydrat entstehen müsste.*) Der Uebergang des Benzils in Benzilsäure, man mag die Städeler'sche Formel oder die meinige für die wahrscheinlichere halten, lässt sich nicht durch eine einfache Gleichung ausdrücken und höchst wahrscheinlich wird die Bildung dieser Säure auch nicht ohne Zwischenproducte verlaufen, schon die eigenthümliche Farbenänderung beim Kochen des Benzils mit alkoholischem Kali deutet darauf hin.

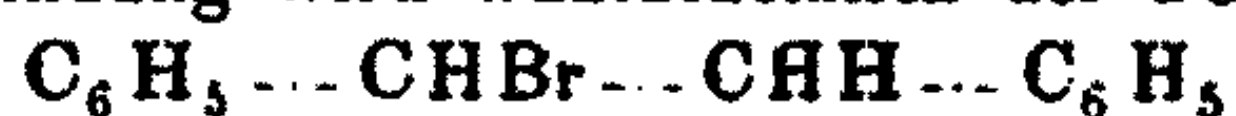
Von den drei für das Desoxybenzoin (Toluylnoxid) möglichen Formeln entspricht die angenommene der Benzoin- und Benzilformel; die zweite Formel fordert überdies doppelte Kohlenstoffbindung, die thatsächlich nicht zu existiren scheint, da das Desoxybenzoin mit Brom keine Additionsproducte, sondern Substitutionsproducte liefert. Die Bildung aus Bromstilben $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Br}$ durch Erhitzen mit Wasser macht freilich Formel II wieder wahrscheinlich, doch ist das Desoxybenzoin kein Alkohol. Auch hier haben Limpricht und Schwanert 3 Modificationen erhalten, deren Interpretation, wenn sie sich als chemische Individuen herausstellen, sehr schwer fallen dürfte. Die eigenthümliche Stellung des Sauerstoffs in allen diesen Formeln lässt übrigens die Bildung zahlreicher, complicirter Verbindungen voraussehen, denn durch den Sauerstoff können sehr leicht polymere Körper entstehen, welche im Allgemeinen dieselben Umwandlungen zeigen werden, wie die ursprüngliche.

Von grosser Bedeutung für die theoretischen Beziehungen der

*) Vergl. Grimaux, diese Ber. 1869. 281.

Benzoinreihe würde die Synthese eines Körpers von der Formel $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$ sein. Nach Brigel*) entsteht allerdings ein solcher Körper (Dibenzoyl) bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoylchlorid, doch konnte Jena**) nach derselben Methode kein derartiges Product erhalten. Auch meine Versuche in dieser Richtung sind bisher ohne Erfolg gewesen; Benzoylchlorid wird beim Erhitzen mit Silber oder Kupfer kaum angegriffen; Zinkstaub dagegen wirkt schon in der Kälte energisch ein, aber die Zersetzung scheint eine tief eingreifende zu sein, wenigstens habe ich noch keine gut charakterisirte Verbindung erhalten können. Andere Versuche wurden vom Dibenzyl ausgehend gemacht, ich hoffte durch Oxydation die beiden CH_2 in CO umzuwandeln. Das Dibenzyl wird jedoch merkwürdigerweise von der Chromsäuremischung nur sehr langsam angegriffen; erst nach längerem Kochen hatte sich eine kleine Menge Benzoesäure gebildet, deren Bildung möglicherweise die des Dibenzoyls vorausgegangen sein konnte. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. wirkt auf Dibenzyl schon nitrirend ein, verdünnte ist fast ohne Wirkung. Andere Oxydationsmittel habe ich noch nicht versucht, doch versprechen dieselben eben so wenig Erfolg.

Schliesslich will ich noch eine Beobachtung erwähnen, die in ihrer weiteren Verfolgung ebenfalls geeignet sein dürfte, Etwas zur Kenntniss dieser Körper beizutragen. Stilben mit rauchender Bromwasserstoffsäure einige Zeit auf $150-160^\circ$ erbitzt, nimmt Br und H auf; die entstehende Verbindung wird wahrscheinlich der Formel



entsprechen und bei der anscheinend möglichen Umwandlung in einen Aether und weiter in einen Alkohol zum Toluylenhydrat führen, welches Limpricht und Schwanert aus dem Desoxybenzoin erhalten haben.***)

247. R. A. Mees: Erwiderung.

Erst jetzt kam mir der Aufsatz des Hrn. Thomsen, „Einige Erwiderungen“, zu Händen (diese Berichte, IV, 595). In diesem behauptet Hr. Thomsen, dass die von mir angeführten Einwendungen gegen seine Theorie der Molekularbewegungen in Gasgemischen nicht zutreffend sind, weil ich ein Moment übersehen habe, wodurch die von mir gezogene Schlussfolgerung unrichtig wird. In meinem Aufsatz (diese Berichte, IV, 196) versuchte ich zu beweisen, dass, wenn

*) Ann. Ch. Pharm. 135. 171.

**) Dasselbst 155. 104.

***) Ann. Ch. Pharm. 155. 59.

man die Thomsen'sche Theorie annimmt, die lebendige Kraft des ganzen Gasgemisches durch die Reaction der Moleküle an der Wand allmählig eine Aenderung erleiden muss. Darüber sagt Hr. Thomsen das Folgende: „In seiner Entwicklung betrachtet aber Hr. Mees nur die eine Hälfte dieser Reaction, indem er nicht die durch die Reaction der Moleküle an der Wand hervorgebrachten localen Aenderungen der lebendigen Kraft (oder Temperatur) in die Rechnung hineinzieht. An der Wand des Luftvolumens wird die mittlere lebendige Kraft der Gasmoleküle der einzelnen Gase (und nur von dieser kann beim Gasgemischen die Rede sein) derjenigen der ungemischten Gase gleich werden; die einzelnen Moleküle können aber eine verschiedene lebendige Kraft empfangen, je nachdem sie von der einen oder der andern Stelle der durch das Anstossen der Moleküle veränderten Wand zurückgeworfen werden. Die Wand ist der Träger der lebendigen Kraft, welche die Moleküle abgeben, und die empfangene lebendige Kraft giebt sie wieder an andere Moleküle ab. Wenn man überhaupt annehmen will, dass Moleküle mit gleicher lebendiger Kraft der fortschreitenden Bewegung, aber ungleichen Geschwindigkeiten neben einander in einem Gasgemische bestehen können, muss auch die von mir supponirte Vertheilung der Bewegungszustände im Gasgemische möglich sein.“ Ich muss gestehen, der letzte Satz ist mir nicht recht klar. Hr. Thomsen nimmt hier als wahr an, was gerade zu beweisen ist. Dass ich den Einfluss der localen Temperaturänderungen der Wand ausser Acht gelassen habe, ist richtig. Es muss aber untersucht werden ob daher mein Beweis unrichtig ist, und ob man durch Hineinziehen dieses Einflusses in die Rechnung die von mir gezeigte Aenderung der lebendigen Kraft des Gasgemisches beseitigen kann. Ich glaube, dass dies nicht der Fall ist. Die Gründe für diese Meinung werde ich hier vorführen.

Welcher kann der Einfluss der localen Temperaturänderungen der Wand sein? Wir haben im Gasgemische Moleküle m und M . Die ersteren haben ausser dem Gemische eine Geschwindigkeit u , die zweiten eine Geschwindigkeit U^* . Ich habe in meinem vorigen Aufsatze angenommen $mu^2 > MU^2$. c und C seien die Geschwindigkeiten der Moleküle im Innern des Gemisches, zwischen welchen das Verhältniss besteht $mc^2 = MC^2 = K$. Die Moleküle m , wenn sie mit der Wand in Berührung kommen, nehmen Wärme von dieser auf. Die Stösse dieser Moleküle müssen daher eine locale Temperaturerniedrigung der Wand verursachen. Stossen später Moleküle M an denselben Stellen

*) Wenn ich hier und nachher von Geschwindigkeiten und lebendigen Kräften rede, meine ich fast immer die mittleren Geschwindigkeiten und die mittleren lebendigen Kräfte. Um nicht zu weitläufig zu werden, habe ich das Wort mittlere immer fortgelassen. Ich glaube nicht, dass dies irgendwo Zweideutigkeit veranlassen wird.

gegen die Wand, so werden sie an diese Wärme abgeben, und in grösserer Menge als wenn die vorhergehende Temperaturerniedrigung nicht stattgefunden hätte. Die Moleküle M geben bei ihren Stössen gegen die Wand an diese Wärme ab, und bringen daher eine locale Temperaturerhöhung der Wand hervor. Treffen nachher die Moleküle m dieselben Stellen der Wand, dann werden sie mehr Wärme von dieser aufnehmen, als ohne die vorhergehende locale Temperaturerhöhung der Fall gewesen wäre. Wenn daher Moleküle verschiedener Art nach einander dieselbe Stelle der Wand treffen, werden die Austauschungen von Wärme der Moleküle beider Art mit der Wand durch die localen Temperaturänderungen der letzteren grösser werden. Wenn dagegen Moleküle gleicher Art nach einander gegen dieselbe Stelle der Wand stossen, werden diese Austauschungen kleiner werden. Die ersteren Austauschungen werden aber meiner Ansicht nach immer einen überwiegenden Einfluss ausüben müssen. Wenn die beiden Arten von Molekülen in ungefähr gleicher Zahl im Gemische vorhanden sind, oder besser, wenn sie in gleicher Zahl in einer bestimmten Zeit gegen die Wand stossen, ist dies ganz klar, denn der erstere Fall wird dann mehr vorkommen als der letztere. Weniger klar ist es, wenn die eine Art von Molekülen in überwiegender Anzahl vorhanden ist. Es seien z. B. viel mehr Moleküle m als M im Gasgemische, dann werden die Moleküle m öfters nach einander dieselbe Stelle der Wand treffen, während nur dann und wann die Moleküle M sich dazwischen mischen. Die localen Temperaturänderungen der Wand, hervorgebracht durch jeden der Stösse der Moleküle m werden in diesem Falle aber sehr viel geringer sein, als die, hervorgebracht durch jeden der Stösse der Moleküle M , weil $\frac{m u^2}{2}$ oder die lebendige Kraft der Moleküle m ausser

dem Gemische dann viel weniger von $\frac{K}{2}$ oder der lebendigen Kraft beider Arten von Molekülen im Innern des Gemisches abweicht, als $\frac{M U^2}{2}$ oder die lebendige Kraft der Moleküle M ausser dem Gemische.

Obgleich also die Aufeinanderfolge von Stössen gleichartiger Moleküle gegen die Wand mehr vorkommen wird, als die ungleichartiger Moleküle, werden doch, wie ich meine, die Austauschungen von Wärme mit der Wand für beide Arten von Molekülen grösser werden wegen der viel grösseren localen Temperaturänderungen, durch jeden der Stösse der Moleküle M hervorgebracht, als durch jeden der Stösse der Moleküle m . Während es im ersteren Falle, wenn die Moleküle beider Arten in einer bestimmten Zeit in gleicher Zahl gegen die Wand stossen, für mich also feststeht, dass die Wärmeaustauschungen zwischen den beiden Arten von Molekülen und der Wand durch die localen Temperaturänderungen der letzteren grösser werden müssen,

meine ich, dass auch im anderen Falle, wenn die ungleichartigen Moleküle in einer bestimmten Zeit in ungleicher Zahl gegen die Wand stossen, dasselbe wenigstens sehr wahrscheinlich auch stattfinden wird. Für die weiteren Erörterungen wäre es aber auch schon genügend, wenn dies nur im erstgenannten Falle so wäre. Wir glauben also berechtigt zu sein anzunehmen, dass wenigstens in diesem Falle die Wärmeaustauschungen zwischen den Molekülen und der Wand wegen der localen Temperaturänderungen der letzteren für beide Arten von Molekülen eine Vergrösserung erleiden müssen; wir sind aber weiter der Meinung, dass diese Vergrösserung nur sehr klein sein kann, weil der Einfluss einer Aufeinanderfolge von Stössen ungleichartiger Moleküle gegen dieselben Stellen der Wand zum grössten Theile durch den entgegengesetzten Einfluss einer Aufeinanderfolge von Stössen gleichartiger Moleküle wieder aufgehoben wird.

Wenn ich an und AN die Zahl der Moleküle m und M im Gemische nenne, habe ich im früheren Aufsätze für die Summe der Austauschungen in einer bestimmten Zeit gefunden:

$$anc \left(\frac{mu^2}{2} - \frac{K}{2} \right) - ANC \left(\frac{K}{2} - \frac{MU^2}{2} \right) = \frac{an AN \left(\frac{mu^2}{2} - \frac{MU^2}{2} \right)}{an + AN} (c - C).$$

In diesem Ausdrücke stellt das erste Glied, welches c enthält, die Wärmemenge vor von den Molekülen m von der Wand aufgenommen, das zweite Glied, worin C vorkommt, die Wärmemenge von den Molekülen M an die Wand abgegeben. Beide Glieder werden durch den Einfluss der localen Temperaturänderungen der Wand grösser. Es ist nun sehr unwahrscheinlich, dass, indem beide Glieder grösser werden, ihr Unterschied kleiner und gerade gleich Null werden soll. Dazu würde erfordert werden, dass, wenn $c > C$, das zweite Glied durch die localen Temperaturänderungen der Wand eine grössere Zunahme erlitte als das erstere; wenn $c < C$ dagegen, das erstere Glied, eine grössere Zunahme als das zweite. In beiden Fällen müsste die ganze Austauschung von Wärme mit der Wand für diejenigen Moleküle die grösste Zunahme erleiden, welche im Gemische die kleinere Geschwindigkeit besitzen, d. h. für diejenigen Moleküle, welche die grössere Masse haben. Ich kann aber nicht einsehen, woher gerade dies und nicht das entgegengesetzte der Fall sein müsste.

Ich habe schon gezeigt, woher nach meiner Ansicht der Einfluss der localen Temperaturänderungen der Wand auf die Grösse der Wärmeaustauschungen zwischen Wand und Molekülen klein sein wird. Es giebt aber noch weitere Gründe, welche diesen Einfluss auf ein Minimum zu reduciren scheinen. Erstens werden die einzelnen

Stösse der Moleküle gegen dieselbe Stelle der Wand einander so schnell folgen, dass im Zeitraum zwischen zwei Stössen keine Ausgleichung der lebendigen Kraft oder Temperatur der an einander grenzenden Theile der Wand möglich ist? Diese gewisse zum Theil stattfindende Ausgleichung wird, wenn sie den betrachteten Einfluss auch nicht ganz aufhebt, ihn doch äusserst gering sein lassen. Zweitens, alle Gase besitzen bekanntlich bei gleichem Volumen eine sehr viel geringere specifische Wärme als die festen oder flüssigen Körper. Die vorausgesetzten Temperaturänderungen der Wand werden daher sehr unbedeutend sein; die Temperatur der verschiedenen Theile der Wand wird nur eine sehr geringe Aenderung von den Stössen der Gasmoleküle erleiden können, und in noch erhöhtem Maasse werden die lebendigen Kräfte, welche die Gasmoleküle nach ihrem Stossen gegen die verschiedenen Theile der Wand erhalten, nur sehr kleine Unterschiede zeigen können; denn wegen der so viel grösseren specifischen Wärme der Wand als des Gases, wird ein Theil der Wand eine ziemlich beträchtliche Aenderung ihrer lebendigen Kraft erfahren müssen, damit die gegen diesen Theil anstossenden Gasmoleküle eine merklich verschiedene lebendige Kraft erhalten. Man wird hiergegen nicht einwenden können, dass man hier nicht auf die Beziehung der specifischen Wärme bei gleichem Volumen, sondern auf die für jedes Molekül zu achten habe, und dass zwischen den letzteren specifischen Wärmen kein so grosser Unterschied besteht. Denn wenn man die Stösse der Gasmoleküle nicht gegen einen kleinen Theil der Wand, in welchem sich viele Moleküle befinden, sondern gegen ein einziges Molekül der Wand betrachten wollte, dann dürfte nicht vergessen werden, dass die aufeinanderfolgenden Stösse der Gasmoleküle gegen ein einziges Molekül der Wand so weit in Zeit auseinander liegen werden, dass in jener Zeit die Ausgleichung zwischen den lebendigen Kräften dieses Moleküls und der Nachbarmoleküle stattfinden kann.

Ich bleibe daher bei der Ansicht, dass, wenn die localen Temperaturänderungen der Wand auch einigen Einfluss auf die Grösse der ausgetauschten Wärmemengen zwischen der Wand und dem Gasgemische haben dürfen, dieser doch so unbedeutend sein wird, dass durch ihn unmöglich der ziemlich grosse Unterschied zwischen den vom Gasgemische von der Wand aufgenommenen und an diese abgegebenen Wärmemengen zu Null reducirt werden kann (dieser Unterschied ist doch, wie man leicht einsieht, von derselben Grösseordnung als der Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten C und c); und dass daher bei der Annahme der Thomsen'schen Hypothese die lebendige Kraft des ganzen Gasgemisches allmählig eine Aenderung erleiden muss. Ich kann es aber nicht unterlassen hinzuzufügen, dass ich die gegebenen Erörterungen gar nicht als einen ganz strengen Beweis betrachtet haben will. Bei unserer gegenwärtigen geringen Kennt

niss über die Natur der Molekularbewegungen der festen und flüssigen Körper ist solch ein ganz strenger, mathematischer Beweis nicht möglich. Ich hoffe aber, dass es mir gelingen sein wird, der von mir vertretenen Ansicht wenigstens eine grosse Wahrscheinlichkeit gegeben zu haben.

Groningen, October 1871.

248. A. Horstmann: Ueber die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf chemische Erscheinungen.

(Eingegangen am 30. Oktober.)

Hr. Pfaundler *) hat, zur Controle einer von mir ausgeführten Rechnung **), einige Versuche angestellt. Er fand zwischen den betreffenden Zahlen Differenzen, welche sicher grösser sind als die möglichen Fehler seiner Bestimmungen, die aber vollständig durch die Ungenauigkeit der Beobachtungen, welche meiner Rechnung zu Grunde liegen, erklärt werden ***). Man erkennt dies sofort, wenn man die Vergleichung in etwas anderer Weise anstellt, als Pfaundler gethan. Als unmittelbares Resultat meiner Rechnung ergiebt sich nämlich †) die Wärmemenge Q, welche frei wird, wenn man dem phosphors. Natron das Krystallwasser als Wasserdampf von bestimmter Temperatur und Druck zuführt. Verdichtet man den Wasserdampf zuerst und verbindet das Salz mit dem flüssigen Wasser, so muss nach bekannten Sätzen die Summe der auf diesem Wege freiwerdenden Wärmemengen gleich Q sein. Nun ergab meine Rechnung für die ersten 7 Mol. H₂O: Q = 824.5 Cal., für die letzten 5 Mol. Q = 675.3 Cal. per Kilogr. Bei der Verdichtung des Wasserdampfes müssten frei werden 609.3 resp. 597.0 Cal. und Pfaundler fand die Verbindungswärmen zu 133.5 resp. 124.1 Cal. Jene Summe beträgt daher 742.8 resp. 721.1. Die Differenz mit Q beträgt in Procenten — 9.5 und + 6.7. Eine grössere Uebereinstimmung war kaum zu erwarten, denn der Differentialquotient $\frac{dp}{dT}$, welcher in Q als Factor eingeht, lässt sich aus den Debray'schen Beobachtungen höchstens bis auf 10 pCt. genau berechnen. Ich habe für denselben durch rohe graphische Interpolation die Werthe 1.105 resp. 1.275 (in Millimetern) abgeleitet. Benutzt man die aus Pfaundler's Versuchen folgenden

*) S. diese Berichte Jahrg. IV, S. 778.

**) Ann. Chem. Pharm. VIII, Suppl. Bd. 126.

***) Hr. Pfaundler hat dies selbst am Schlusse seiner Mittheilung angedeutet, und brieflich anerkannt.

†) Vgl. über alles Nähere die angef. Abhandlung.

Werthe von Q , um rückwärts $\frac{dp}{dT}$ zu berechnen, so findet sich 0.992 resp. 1.357, was sich fast ebenso gut mit den Debray'schen Zahlen verträgt.

Es geht aus dieser Vergleichung hervor, dass streng genommen die benutzten Beobachtungen nicht genau genug sind, um als Grundlage solcher Rechnungen dienen zu können. Dessen war ich mir, nicht nur bei diesen, sondern auch bei den anderen Beispielen der citirten Abhandlung wohl bewusst. Ich beabsichtigte nur zu zeigen, wie und wann der zweite Hauptsatz der mech. Wärmetheorie auf chem. Erscheinungen angewendet werden kann, nicht eine Prüfung der betreffenden Gleichungen.

Ich wollte diese betreffenden Gleichungen auch nicht, wie Hr. Naumann *) zu glauben scheint, erst beweisen. Die Ableitung derselben, welche ich a. a. O. gab, bezweckte, wie ausdrücklich erwähnt (S. 113), nichts weiter, als mit Hilfe bekannter Hypothesen deren Bedeutung zu versinnlichen.

Die Formel $Q = AT \frac{dp}{dT} \delta v$ ergibt sich, wie Jeder weiss, der mit der mechanischen Wärmetheorie vertraut ist, unmittelbar aus dem zweiten Hauptsatz ($\int \frac{dQ}{T} = 0$) unter der einzigen Voraussetzung, dass der Energieinhalt eines Körpers während der betrachteten Zustandsänderung durch Volum und Temperatur eindeutig bestimmt sei. Sie giebt dann die Wärmemenge, welche bei jener Aenderung, gleichgültig wozu, verbraucht wird.

Jene Voraussetzung ist in den behandelten Fällen erfüllt. Denn wenn man z. B. eine Gewichtseinheit Salmiak von einem gegebenen Anfangszustande auf ein bestimmtes Volum und eine bestimmte Temperatur bringt, so ist ein bestimmter Theil verdampft und man muss eine bestimmte Wärmemenge zuführen.

Somit gilt hier jene Formel, so gut wie der Hauptsatz selbst**). Da ferner bei dem Beweis des Letzteren bekanntlich keinerlei Annahmen über die Molekularconstitution der Körper und die Aenderung derselben bei thermischen Vorgängen, oder über die Art der Wärmebewegung gemacht werden, so ist auch jede strenge Folgerung aus demselben vollständig unabhängig von dem

*) S. diese Berichte Jahrg. IV, S. 760.

***) Ich ersuche Hrn. Naumann die Stelle der Abhandlung von Budde anzugeben, in welcher eine beschränkte Anwendbarkeit dieser Formel nachgewiesen wird. Ich kann dieselbe nicht finden, und glaube behaupten zu dürfen, dass Naumann auch bei diesem Citat die im Text besprochene Verwechslung zwischen den strengen Folgerungen der mechanischen Wärmetheorie und der Hypothese, welche dieselbe hervorgerufen hat, begeht.

Werth unserer Hypothesen über die molekularen Vorgänge. Bei dem Schmelzen des Eises z. B. sind wir in dieser Beziehung noch heute völlig im Dunkeln, und doch hat die obige Formel schon vor 20 Jahren die Erniedrigung des Schmelzpunktes durch erhöhten Druck richtig vorausgesagt.

Der Angriff Naumann's im letzten Hefte dieser Berichte ist daher grundlos. Denn das ist wohl sicher, dass die Gültigkeit einer Formel nicht dadurch erschüttert wird, dass für dieselbe neben dem strengen Beweis eine Ableitung aus hypothetischen Grundlagen möglich ist, so zweifelhaft deren Werth auch sein mag.

Offenbar aber wird durch die Möglichkeit einer solchen Ableitung der Werth der benutzten Hypothesen erhöht. Dies ist einer der Gründe, aus welchen ich heute noch, wie vor zwei Jahren *), die bei jener Ableitung benutzte Annahme, dass die lebendige Kraft der Wärmebewegung nur von der Temperatur, nicht von der Anordnung der Theilchen des Körpers abhängt, für wahrscheinlicher halte **), als eine widersprechende Hypothese Naumann's, wenngleich eines der damals angeführten Argumente falsch war (worauf Budde ***) aufmerksam gemacht hat). Ich sehe keine Thatsache, welche mit Hilfe der einen Annahme schwerer begreiflich wäre als mit der anderen, denn wenn es auch in einzelnen Fällen, wie z. B. bei der Zerlegung des Ozonmoleküls vorläufig wunderbar erscheint, dass eine Ausgleichung der vorhandenen lebendigen Kraft stattfindet, so dass die lebendige Kraft der geradlinigen Bewegung der einzelnen Moleküle gleich gross bleibt, so ist es doch gewiss ebenso wunderbar, wenn durch eine Aufnahme von lebendiger Kraft jene Gleichheit hergestellt wird, ohne dass dadurch die lebendige Kraft der Atombewegung beeinflusst werden soll.

Ich bemerke schliesslich, dass ich diese Entgegnung nur im Interesse der Sache und ungern veröffentliche, da der von Hrn. Naumann angeschlagene Ton eigentlich eine Erwiderung verbietet.

Heidelberg. 27. October 1871.

*) Diese Berichte 1869, S. 723.

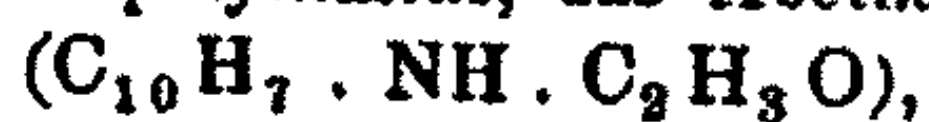
***) Auch Clausius, von welchem jene Annahme zuerst aufgestellt worden, scheint trotz Naumann und Budde noch immer dieser Ansicht zu sein; vergl. Pogg. Ann. Bd. 142 S. 458; ebenso Boltzmann, Pogg. Ann. Bd. 148, S. 213.

*) Diese Berichte 1870, S. 726.

249. P. Rother: Ueber Acetnaphtalid und einige Derivate desselben.

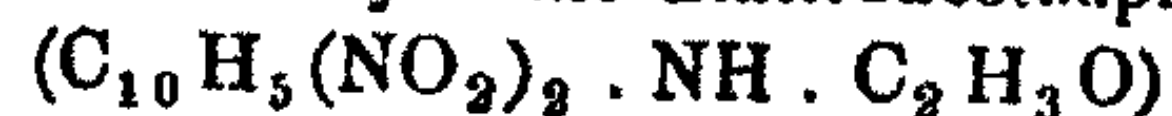
(Eingegangen am 30. October.)

Durch mehrtägiges Erhitzen von Naphtylamin und Eisessig zu gleichen Gewichtstheilen habe ich die dem Acetanilid entsprechende Acetylverbindung des Naphtylamins, das Acetnaphtalid



dargestellt. Dasselbe ist unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser, sowie in Alkohol. Es krystallisirt aus siedendem Wasser in schönen Nadeln, die von beigemengtem Farbstoff blassroth sind. Durch Sublimation erhält man es in weissen, äusserst zarten, locker in einander verwobenen Fäden, die den feinsten Seidenhaaren gleichen. Das sublimirte Acetnaphtalid schmilzt bei 159° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Concentrirte Salzsäure wirkt selbst beim Kochen auf jenes nicht ein, dagegen wird es durch längeres Kochen mit Kalilauge in seine Generatoren gespalten.

Trägt man Acetnaphtalid in kalte rauchende Salpetersäure ein so löst sich eine sehr beträchtliche Menge mit grosser Leichtigkeit und unter starker Wärmeentwicklung auf; fällt man alsdann mit Wasser, so scheidet sich eine schwer lösliche, gelbe krystallinische Verbindung aus, die sich durch die Analyse als Binitroacetnaphtalid



erwies. Dasselbe ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer löslich, dagegen in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich. Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig lösen selbst beim Kochen nur geringe Quantitäten davon. Es sublimirt in feinen grünen Nadeln, wird aber zum grössten Theile dabei zersetzt. Tröpfelt man zu in Schwefelkohlenstoff suspendirtem Acetnaphtalid unter fortwährendem Umrühren Brom, so bildet sich ein schweres, anscheinend amorphes Produkt, das sich alsbald zu Boden senkt. Die Reaction ist vollendet, sobald die Flüssigkeit von überschüssigem Brom rothbraun gefärbt erscheint. Es zeigte sich, dass gerade soviel Brom verbraucht worden, dass auf ein Molekul Acetnaphtalid ein Molekul Brom kam, und in der That bestätigte die Analyse, dass sich Monobromacetnaphtalid ($C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot C_2H_3O$) gebildet hatte. Dieser Körper ist in kaltem und in heissem Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol, insbesondere in heissem leicht löslich. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt er in prachtvollen, langen, concentrisch gruppirten Nadeln, die bei 193° schmelzen. Das Bromacetnaphtalid ist gegen Kalilauge noch viel beständiger, als das Acetnaphtalid. Erst von Kalilauge, die auf 2 Gewichtstheile Wasser 3 Gewichtstheile Kali enthält, wird es beim Kochen zersetzt. Es scheidet sich ein dunkelbraunes Oel ab, das beim Erkalten erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt dieses in, zu

grossen Warzen zusammengefügt, Nadeln von schmutzig brauner Farbe und höchst widerlichem Geruche. Diese Substanz ist Monobromnaphthylamin ($C_{10}H_7Br.NH_2$). Dasselbe schmilzt bei 94° und verbindet sich mit Säuren zu Salzen, von denen das salzsaure und das schwefelsaure durch sehr schöne Krystallformen ausgezeichnet sind.

In der Erwartung, aus diesem Bromnaphthylamin das dem von C. Glaser*) durch directe Bromirung des Naphtalins dargestellten isomere Monobromnaphtalin zu erhalten, wurde das salpetersaure Salz des Bromnaphthylamins nach der Griess'schen Methode in die Diazverbindung übergeführt und diese durch Kochen mit Alkohol zersetzt. Die Gleichheit der Siedepunkte des auf diese Weise gewonnenen Bromnaphtalins und des von mir der Vergleichung halber nach C. Glaser's Angabe dargestellten (bei beiden fand ich den Siedepunkt bei 277° , nach Wahlforss**) siedet das letztere bei 277° , nach R. Otto und G. Möries***) bei 277 bis 278° , und die Uebereinstimmung der Krystallformen und Schmelzpunkte der aus beiden Bromnaphtalinen nach der von R. Otto und G. Möries angegebenen Methode dargestellten Quecksilbernaphthyle und Acetylquecksilberoxy-naphthyle stellen es ausser allem Zweifel, dass das aus Monobromnaphthylamin mit dem durch directe Bromirung des Naphtalins dargestellten Monobromnaphtalin identisch ist.

Dieses Resultat ist insofern von grossem Interesse, als es mir den Ausgangspunkt zu bieten scheint, um eine sehr wichtige theoretische Frage auf experimentellem Wege zu entscheiden, die Frage nämlich betreffs der Constitution der isomeren Monosubstitutionsprodukte des Naphtalins. Zwar hat H. Wichelhaus†) bereits aus dem mit dem Phenol übereinstimmenden Verhalten des α Naphtols die Ansicht hergeleitet, dass in diesem und somit auch im Naphthylamin, aus welchem jenes entsteht, sowie in allen α Abkömmlingen des Naphtalins, in welchem 1 Atom Wasserstoff substituirt ist, die dieses substituierende Gruppe an einem den Verdichtungsstellen des Kohlenstoffs entfernter, in den β Verbindungen an einem jenen näher gelegenen Platze anzunehmen sei. Doch dürfte eine nochmalige Untersuchung dieses Gegenstandes nicht überflüssig sein.

A. W. Hofmann††) hat aus dem Naphthylamin eine Naphtalin-carboxylsäure (Menaphtoxylsäure) dargestellt, welche bei 160° schmilzt. Dieselbe Säure ist von A. Eghis†††) aus dem durch directe Bromirung des Naphtalins bereiteten Bromnaphtalin erhalten worden. Da

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXXV, 40

**) Zeitschr. f. Chem., neue Folge, I, 8.

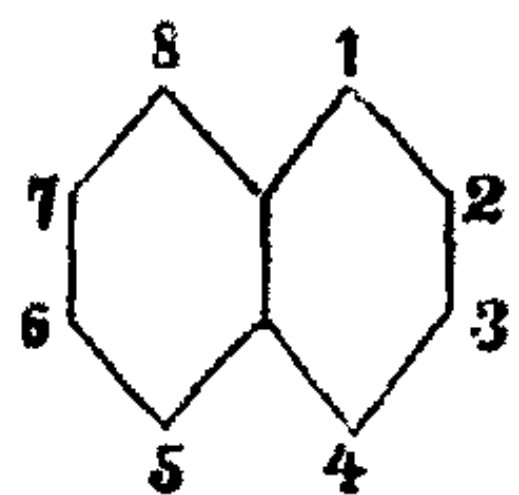
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXLVII, 167 u. 175.

†) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CLII, 318.

††) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 142, 127.

†††) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 154, 250.

nun das von mir aus Bromnaphtylamin dargestellte Bromnaphtalin, wie oben gezeiet, mit jenem identisch ist, so folgt, dass, wenn man im Bromnaphtylamin die Amidogruppe bei 2 placirt annimmt, das



Brom bei 3, 6 oder 7 sich befinden muss. Nimmt man die Amidogruppe bei 1 an, so würde dem Brom bei 4, 5 oder 8 sein Platz anzuweisen sein. Um hierüber so viel wie möglich Aufklärung zu erhalten, habe ich aus dem schwefelsauren Diazobromnaphtalin auf die bekaunte Weise Bibromnaphtalin dargestellt.

Es ist dies eine in Alkohol leicht lösliche, aus diesem in glänzenden, an beiden Enden zugespitzten Nadeln, krystallisirende Verbindung. Das Bibromnaphtalin beabsichtige ich nach dem Vorgange von Graebe mit Salpetersäure zu oxydiren und hoffe, wie dieser aus Pentachlornaphtalin eine Tetrachlorphtalsäure, entweder eine Mono- oder Bibromphtalsäure zu erhalten. Aus dem Entstehen der ersteren würde nur so viel zu schliessen sein, dass in dem Bibromnaphtalin die beiden Bromatome, mithin im Bromnaphtylamin die Gruppen NH_2 und Br verschiedenen Benzolkernen angehören. Giebt das Bibromnaphtalin dagegen bei der Oxydation mittelst Salpetersäure eine Bibromphtalsäure, was ich in Anbetracht der von V. Meyer*) angestellten Untersuchungen über die Constitution der zweifach-substituirten Benzole für das Wahrscheinlichere halte, so würde damit bewiesen sein, dass die beiden Bromatome, resp. die Gruppen NH_2 und Br in einem Benzolkerne sich befinden und mit Rücksicht auf das oben Gesagte, dass sie die Stellung 1,4 oder 2,3 zu einander haben. Um dies Letztere noch zu entscheiden, würde es nothwendig sein, die voraussichtlich zu erhaltende Bibromphtalsäure mit Kalk zu destilliren, wodurch man wahrscheinlich ein Dibrombenzol erhalten würde. In diesem könnte man endlich die relative Stellung der Bromatome nach der Fittigschen Methode bestimmen. Ja da in dem durch Zersetzung der Bibromphtalsäure zu erhaltenden Bibrombenzol nur die Stellungen 1,4 oder 2,3 (1,2) möglich sind, und das Bibrombenzol mit der Stellung 1,4 von V. Meyer bereits untersucht ist, so würde es nur erforderlich sein, die Identität oder Nichtidentität mit dem Meyer'schen Dibrombenzol nachzuweisen.

Vorstehende Untersuchungen wurden von mir während des Wintersemesters 1870/71 im organischen Laboratorium der Gewerbeakademie zu Berlin ausgeführt. Leider bin ich durch äussere Verhältnisse verhindert gewesen, dieselben im verflossenen Sommer fortzusetzen, ich hoffe jedoch in Bälde die Musse zu gewinnen, um die mir gestellte Aufgabe vollends zu lösen. Es erübrigt mir noch, Hrn. Dr. Liebermann, auf dessen Veranlassung ich die hier mitgetheilte Arbeit in

*) Annal. de Chem. u. Pharm. Bd. 156, 265.

Angriff genommen, und der mich im Verlauf derselben auf's Bereitwilligste unterstützt, meinen Dank auszusprechen.

Fürth, 29. October 1871.

250. G. Gustavson: Vorläufige Mittheilung über die Reaction des Phosphoroxchlorids auf Phosphorsäureanhydrid.

(Eingegangen am 31. October.)

Mit der Untersuchung der Einwirkung der anorganischen Säurechloride auf die Anhydride der Säuren beschäftigt, habe ich bemerkt, dass beim Erhitzen äquivalenter Mengen Phosphorsäureanhydrid und Phosphoroxchlorid in zugeschmolzenen Röhren bis auf 200° C., während 36 Stunden sich eine sehr dickflüssige, durchsichtige Masse bildet; voraussichtlich nach der Gleichung $P^2O^5 + POCl^3 = 3PO^2Cl$. Es ist dies wahrscheinlich Metaphosphorsäurechlorid oder ein Gemenge desselben mit einem Polymeren. Indem ich diese Untersuchung fortzusetzen beabsichtige, mache ich diese vorläufige Mittheilung, veranlasst durch die in No. 14 dieser Berichte erschienenen Abhandlung der HH. Geuther und Michaelis über Phosphorsäurechlorid. Ich behalte mir das Recht, diese Untersuchung fortzusetzen, vor.

Chemisches Laboratorium zu St. Petersburg, den 16. October.

Correspondenzen.

251. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

22. R. Irvine, Leith, Schottland. „Darstellung von Phosphaten.“

Datirt 5. Januar 1871.

Zweck der Operation ist die Bereitung Kalk- oder Magnesia-Phosphates für Dünger. Knochen, Knochenasche, Koprolite, Apatit, Guano, irgend im Handel vorkommende phosphorhaltige Stoffe werden mit Salzsäure behandelt, um den phosphorsauren Kalk in die lösliche Form überzuführen. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand geröstet, bis die freie Phosphorsäure oder der saure phosphorsaure Kalk auf das durch die Behandlung mit Salzsäure entstandene Chlorcalcium eingewirkt hat. In dieser Weise wird das unlösliche dreibasische Salz wiederhergestellt, vereinigt mit einer gewissen Menge Chlorcalciums oder Chlormagnesiums. Die Chlorverbindungen werden durch Wasser entfernt, oder durch Zusatz einer

entsprechenden Menge von Phosphorsäure zersetzt. Das in dieser Weise gewonnene, nahezu reine, dreibasische phosphorsaure Salz mag als solches in Anwendung gebracht oder aber vorher mit Schwefelsäure zerlegt werden. Ein anderes in dieser Specification beschriebenes Verfahren ist, die salzsaure Lösung nicht zur Trockne, sondern bloss zum Breie einzudampfen, die Masse — wenn kalt geworden — auf ein Tuchfilter zu bringen, soviel Flüssigkeit ablaufen zu lassen, dass der Ueberschuss von Chlorcalcium fortgeht, Waschen des Rückstandes auf dem Filter mit ein wenig kaltem Wasser, und Verfahren dann mit demselben wie vorher.

23. H. Larkin, Theydon Gernon (England) und W. Withe, London. „Darstellung von Kalium und Natrium.“

Datirt 5. Januar 1871.

In einem früheren Patent *) haben die Erfinder gewisse Verbesserungen in der Fabrikation obiger Metalle beschrieben. Seitherige Erfahrungen veranlassen sie als Reductionsmittel feuchten Torf anstatt Kohle anzuwenden, und die Condensationsgefässe in einer etwas verbesserten Form zu construiren.

79. H. Kenyon, Manchester, J. Swindells, Warrington.

„Fabrikation von Säuren.“ Datirt 12. Januar 1871.

Die Specification beschreibt die Gewinnung von schwefliger Säure, Schwefelsäure, Salzsäure und verschiedener Salze derselben aus den mannigfaltigen Rückständen der Alkalifabrikation. Um unter Andern schweflige Säure und Schwefelsäure zu erhalten, werden Sodarückstände mit den nach Rösten von Eisenpyriten bleibenden Aschen in einem gewöhnlichen Ziegelofen der Einwirkung von atmosphärischer Luft und überhitztem Wasserdampfe ausgesetzt.

105. E. Sonstadt, Port Lewdigue, Insel Man. „Essigsaures Kali und Natron.“ Datirt 14. Januar 1871.

Schwefelkalium (oder Schwefelnatrium) in wässriger Lösung wird mit Sägespänen zur Trockne eingedampft, der Rückstand verkohlt, aber ohne Anwendung von Rothgluthhitze, die schwarze Masse mit Kalkmilch gekocht, bis ein Theil der Flüssigkeit (filtrirt) sich frei von Schwefel zeigt, die ganze Mischung nun filtrirt, das Filtrat zur Trockne eingedampft und dieser Rückstand gelinde geröstet. Das Product dieser Operation ist ziemlich reines essigsaures Alkali.

113. J. A. Cartéron, Lille, Frankreich, und E. Rimmel, London. Gewebe unentzündbar zu machen.“ Datirt 17. Januar 1871.

Gleiche Gewichtsmengen von essigsaurem Kalke und Chlorcalcium werden in der doppelten Menge heissen Wassers gelöst und die

*) Patent 8505. Diese Berichte, IV.

Lösung verdampft. Das resultirende Doppelsalz in geeigneten Quantitäten Wassers gelöst, liefert ein gutes Mittel, um Gewebe, Holz, Papier etc. flammensicher zu machen.

160. J. C. Ridley, Newcastle-upon-Tyne. „Eisen und Stahl-Fabrikation.“ Datirt 21. Januar 1871.

Die Qualität des zu bearbeitenden Eisens wird bedeutend verbessert, und die ganze Raffinierungsoperation beschleunigt, durch den Zusatz von Blei oder einem Bleisalze zum geschmolzenen Eisen oder Stahl. Frühere Versuche, Blei in Anwendung zu bringen, misslangen, weil das Eisen oder der Stahl, dem es zugesetzt worden, nicht hoch genug erhitzt gewesen waren.

201. R. Porter und T. Lane, London. „Gasfabrikation.“ Datirt 25. Januar 1871.

Es handelt sich hier um die Darstellung von Gas aus flüssigen Kohlenwasserstoffen oder anderen Oelen, und die angeführten Verbesserungen beziehen sich auf die mechanischen Einrichtungen. Die Retorte ist aufrecht, von Kegelform, mit der Verengung abwärts gerichtet, und hat im Innern eine rundum laufende Rinne, in welche die zu verarbeitende Flüssigkeit mittelst eines Syphons aus einem Reservoir einströmt; aus dieser Rinne flieset dann das Oel langsam an den Wänden der Retorte hinab. Diese Construction ermöglicht eine bessere Zerlegung der gasliefernden Stoffe als die üblichen Systeme. Um der Bildung lästiger Kohlensubstanzen im Innern der Retorte vorzubeugen, wird Dampf durch dieselbe geblasen.

205. R. F. Smith, Glasgow. „Gewinnung metallischen Antimons.“ Datirt 26. Februar 1871.

Die fein gepulverten Antimonerze werden in heisse Salzsäure (in hölzernen Trögen) eingetragen, die Chlorantimonlösung wird abgezogen, und in dieselbe Zink oder Eisen eingeführt. Man wäscht und trocknet den Niederschlag und schmilzt ihn in Tiegeln unter einer Kohlenstaubdecke zu Klumpen u. s. w.

245. W. Lorberg, Cricklewood, England. „Seife.“ (Provisorisches Patent.) Datirt 30. Januar 1871.

Um Seife ihrer Härte zu berauben, werden ihr 10 pCt. einer Lösung von Gluten in Aetzkali zugesetzt.

301. O. Phalp, North Shields, England. „Anstrich für Schiffböden.“ (Provisorisches Patent.) Datirt 3. Februar 1871.

Der Anstrich besteht aus einem Gemenge von Zink- oder Bleiweiss, Talg und Kreoat, oder Carbolsäure, oder auch Pikrinsäure. Die letztgenannten Bestandtheile wirken bekanntlich fäulnisshin-

dernd. Die besten Proportionen sind: $1\frac{1}{2}$ Gallonen Kreosot (oder Carbonsäure) oder eine geringere Menge Pikrinsäure, 34 Pfund Zink- oder Bleiweiss, 112 Pfund Talg. In heissen Klimaten mögen hiezu noch etwa 7 Pfund Harz gesetzt werden.

302. J. W. Chambers, Wimbledon, und F. E. Elton, Wandsworth.
„Künstliches Feuermaterial.“ (Provisorisches Patent.)

Datirt 4. Februar 1871.

Coakstaub, bituminöse Kohle, und Kalk mit Kreosotöl in verschiedenen Mengenverhältnissen zusammengerieben und dann in Formen gepresst, liefern ein gutes Feuermaterial.

324. T. Rowan, Glasgow. „Farbstoffe.“ Datirt 8. Februar 1871.

Durch modificirtes Erhitzen von kohlenurem Manganoxyd oder von Manganchlorid können recht gute Deckfarben gewonnen werden. Das kohlenure Manganoxyd wird erhalten durch Niederschlagen des in der Chlorfabrikation als Nebenproduct auftretenden Chlormangans mittelst eines Carbonates. Erhitzt man das Mangancarbonat in einem verschlossenen Gefässe, zu welchem der Sauerstoff der Luft nicht zutreten kann (das aber einen Ausgang für Gas und Dämpfe besitzt), so erhält man ein sehr schön grünes Pulver, sehr wohl geeignet für eine Anstrichfarbe. Das Ausschliessen der atmosphärischen Luft kann bewerkstelligt werden durch das lose Ausfüllen der Ausgangsröhre des Gefässes mit Kohle, welche die Gase und Dämpfe entweichen, aber keine Luft eintreten lässt. Erhitzt man Braunstein an der Luft, so erhält man einen guten braunen Farbstoff. Führt man die letztere Operation bei gelinder Hitze aus, so wird eine feine schwarze Farbe gewonnen, besser geeignet zu Anstrichen als der commercielle Braunstein. Das braune und das schwarze Pigment können direct aus Manganchlorid dargestellt werden.

329. B. G. Sloper, Northfleet, England, und F. J. J. Washer, Brüssel. „Behandlung von Kloakenstoffen.“ Datirt 8. Februar 1871.

Die Kloakenmasse wird mit Alkali oder einer alkalischen Erde versetzt, um die stickstoffhaltigen Bestandtheile zu zerstören und ohne faulende Gährung in Ammoniak überzuführen. Hierauf werden ein lösliches Magnesiasalz und ein lösliches Phosphat in geeigneten Verhältnissmengen zugefügt, und so ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia erhalten. Wenn nöthig, werden auch desinficirende Stoffe angewendet.

334. P. Holland, Chorley, England. „Anilin-Violet.“ (Provisor. Patent.) Datirt 9. Februar 1871.

Die als Rosanilin bekannte Base wird in einem verschlossenen Gefässe mit Jod- oder Bromkalium (oder -Natrium), Schwefelsäure und

Holzgeist für etwa drei Stunden bei einer Temperatur von 120° bis 130° C. digerirt. Hierauf wird das Gemisch, dem eine kleine Menge Aetznatrons ($\frac{1}{2}$ vom Gewichte des Jodides oder Bromides) zugesetzt ist, wieder erhitzt, doch nur bis auf 100°. Nach dem Abdestilliren des Holzgeistes wird der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, dann in Salz- oder Essigsäure gelöst, und die Lösung zu einem Breie eingedampft. Das so erhaltene Violet ist in Wasser löslich.

351. C. Baly, London. (Für H. H. Parish, Rom.) „Behandlung von Kloakenstoffen“. Datirt 10. Februar 1871.

Der flüssige oder halbflüssige Inhalt von Kloaken wird in Kufen oder sonst geeigneten Behältern mit 1 Theil Holzkohle und 2 Theilen gelöschten Kalkes auf je 5 Theile Kloakenmasse vermengt. Der so gewonnene Dünger wird vom Patentinhaber als höchst vorzüglich bezeichnet. Die Specification beschreibt auch specielle mechanische Vorrichtungen, durch welche das Vermischen bewerkstelligt wird.

252. R. Gerstl: Die Chemie auf der 41. Versammlung der British Association in Edinburg.

(Fortsetzung.)

Prof. Andrews machte auf den Dichroismus der Dämpfe des Jods aufmerksam und erklärte hieraus deren schön violette Farbe. Die Dämpfe lassen nämlich die rothen und die blauen Strahlen vollständig durchgehen, halten aber alle grünen zurück. Die durchgegangenen Strahlen passiren leicht durch rothes Kupfer- und blaues Kobaltglas. Sind aber die Dämpfe hinreichend dicht, so werden auch die rothen Strahlen absorhirt, und die durchgelassenen Strahlen sind vom reinsten Blau. Dieselben können durch das Kobaltglas gehen, nicht aber durch das rothe Glas. Eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff zeigt ähnlichen Dichroismus und erscheint im durchfallenden weissen Lichte violett oder blau, je nach ihrer Dichte. Eine alkoholische Lösung hingegen ist roth und ohne Dichroismus.

Eine andere interessante Mittheilung von Andrews war die Beobachtung, dass wenn man Brom in einer sehr feinen Röhre einschliesst (nachdem man vorher durch Erhitzen der halbvollen Röhre den überstehenden Raum mit Bromdämpfen anfüllt) und nun bis über seinen kritischen Punkt erhitzt, es mit einemmale ganz undurchsichtig wird, und die Röhre wie mit einem dunklen, undurchsichtigen Harze erfüllt zu sein scheint. Wie bekannt, bezeichnet Andrews mit dem Ausdrücke „kritischer Punkt“ bei condensirbaren Gasen jenen Temperaturgrad, bei und über welchem Druck man nicht mehr im Stande ist, das Gas in den flüssigen Zustand zu bringen.

IV/II/21

„Ueber die Constitution des Glycol-Alkohols und seiner Heterologen, betrachtet im Lichte der Typo-Nucleus-Theorie“ von O. Richter. Dieser Aufsatz ist ganz originell, in der That, so fremdartig, dass ich mich auf das Anführen des blossen Titels beschränkt hätte, wäre es nicht, dass der Autor ein Enthusiast ist, der seit Jahren über diese neue Theorie meditirt hat, und der mit derselben die meisten oder alle Unklarheiten in der chemischen Philosophie zu verdeutlichen glaubt. Wenige Worte sollen die Richtung seiner Ideen andeuten — vielleicht wird irgend ein Leser zu tieferem Studium der Typo-Nucleus-Theorie angeregt werden. Die chemische Wissenschaft ruht auf zwei Principien; das eine ist das chemische Princip, abhängig von der Anordnung der Moleküle und Atome, deren wägbarer Theil allein die Basis zur Calculation liefert; das andere ist das physikalische Princip, abhängig vom specifischen Volum der Moleküle, deren unwägbarer Theil die Grundlage für Berechnung giebt. Die Elementar-Atome sind nicht einfach, sondern bestehen aus Gruppen von Atomen; und alle physikalischen Eigenschaften des Stoffes, wie Polymorphie, Allotropie, specifische Wärme, Schmelz- und Siedepunkte, Krystallform, optische und electro-magnetische Polarität u. s. w. sind Functionen einer und derselben variablen Grösse, des specifischen Volums. Dieses Volum ist der jedes Atom umgebende Raum, erzeugt in dem einhüllenden Aether durch die den Atomen innewohnenden, abstossenden Kräfte. Natürlich ist dieser Raum grösser oder kleiner, je nach der Richtung und Intensität der repulsiven Kräfte; das Maximum des specifischen Volums eines Atoms ist sein „Volum-Aequivalent“. Herr Richter findet nun eine wunderbare Regelmässigkeit in den Volum-Aequivalenten der verschiedenen Körper. Das Volum-Aequivalent der meisten Elemente ist 48; das von Kalium, Jod und Quecksilber 96; das von Brom 72; von Titan, Kohle, Bor, Silicium und Fluor 24; von Stickstoff 16 und von Sauerstoff 16. Die Einheit dieser Messungen ist — wenn ich den oft sich mysteriös ausdrückenden Autor recht verstehe — der achte Theil der von Playfair vorgeschlagenen Volumeinheit. Die hier angedeuteten Ideen führen nothwendigerweise zu einer neuen Nomenclatur und einer neuen Classification in der Chemie. Diese, sowie die Anwendung derselben auf die typische Auffassung des Glycols u. s. w. dürfte wohl am besten aus den publicirten Abhandlungen zu erlernen sein.

Das Comite über die Verwerthung der Cloakenstoffe hat seine Arbeiten während des abgelaufenen Jahres mit vielem Eifer fortgesetzt. Der ziemlich gedrängt abgefasste Bericht erfuhr auf der heurigen Versammlung weit weniger Opposition als in Liverpool — bloss ein oder zwei Stimmen erhoben sich um das Dry-Closet-System zu preisen, und für die Vortheile von Präcipitationsmethoden trat diesmal gar kein Kampf auf. Trotzdem die Untersuchungen des

Comité's im vergangenen Jahre bereits weit genug gediehen waren, um mit Entschiedenheit behaupten zu können, dass die beste Verwendungsweise des Cloakeninhaltes die mittelst Berieselung wäre, und dass dem zufolge das Water-Closet-System das empfehlenswerthe sei, so wurde doch — wahrscheinlich aus Rücksicht auf die vielen gegnerischen Stimmen — im Gange der diesjährigen Arbeiten noch einmal Aufmerksamkeit dem Trocken-Closet-Systeme und der Präcipitationsmethode zugewendet. Eine specielle Erhebung in Lancaster durch Dr. Corfield ergab wenig Günstiges für das obige System. Von den vielen früher schon beobachteten Niederschlagsmethoden wurde das der Herren Forbes & Price einer erneuerten Prüfung unterzogen. Der Process wird in Tottenham *en gros* ausgeführt. Ein Theil der Londoner Cloakenmasse wird daselbst in Bassins von etwa 150000 Gallonen Inhalt gepumpt, und während des Einlaufens in diese grossen Behälter wird der Schlamm erst mit phosphorsaurer Thonerde und nachher mit Kalkmilch vermengt. Der Kalk dient zum Niederschlagen überschüssiger Phosphorsäure. Nach dem Absitzen der Mischung wird das überstehende Wasser vollkommen klar und geruchlos gefunden, allein es enthält so viel Ammoniak wie gewöhnliche verdünnte Cloakenmasse, doch ist es frei von Salpeter- und Salpetrigsäure, Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure. Der Bodensatz in den Bassins ist auch ganz geruchlos und bleibt so selbst nach längerem Stehenlassen an der Luft. Der Vortheil dieses Verfahrens besteht somit in der Zerstörung der üblen Gerüche; sonst sind hier dieselben Mängel wie bei den meisten andern Präcipitationsmethoden — der resultirende Dünger entbehrt des werthvollen Ammoniaks und die Abzugswässer sind zu schlecht, um in einen reinen Fluss geleitet werden zu können. — Unter den auf dem Liverpool-Meeting vorgebrachten Einwendungen gegen das directe Berieselungssystem war auch die von Dr. Cobbold gemachte Behauptung, dass die Eier gewisser Eingeweidewürmer durch den Cloakendünger auf die Felder gebracht und dann mit den auf denselben gewachsenen Futterpflanzen in das Mastvieh eingeführt würden. Es wurde nun ein Ochs, der auf ein Jahr ausschliesslich mit von Versuchsfeldern kommenden Gräsern gefüttert worden war, geschlachtet und seine Eingeweide u. s. w. von den Herren Cobbold, Corfield und Marshal sorgfältig untersucht. Keine Spur von Parasiten konnte entdeckt werden. — Die fortgesetzten Beobachtungen über die Irrigationsversuche schlossen diesmal auch die Temperatur der durch den Boden filtrirten Wasser ein. In der Regel sind die Abzugswässer kühler als die Cloakenwässer. Allein in Fällen, wo die Filtration durch den Boden eine ungenügende gewesen (wenn z. B. zu viel Cloakenflüssigkeit in einer bestimmten Zeit durch dasselbe Bodenstück getrieben worden ist), war die Temperatur der abfliessenden Wasser die-

selbe wie die der zuströmenden, ja in einzelnen Fällen sogar einen halben Grad höher. Natürlich enthalten diese Wässer dann auch reichlich Ammoniak und organische Stoffe. — Die Ernteresultate auf den verschiedenen Versuchsstationen waren auch heuer überraschend günstig. Die Ergebnisse der bis heute geführten Erfahrungen weisen somit zu dem schon im vergangenen Jahre gewonnenen Schlusse, dass der durch die Cloaken der Städte passirende Dünger nur mittelst Berieselung vortheilhaft auf die Felder gebracht werden kann. Während der Boden bei dieser Behandlungsart alle werthvollen Bestandtheile der Cloakenmasse erhält, werden den Wohnhäusern durch die Wasser-Closette Reinlichkeit und Bequemlichkeit gesichert. Das einzige, das hier noch nicht als günstig zu betrachten ist, sind die Kosten. Allein die bisherigen Experimente, wönnleich ausgedehnt genug zur Entscheidung anderer Punkte, mögen vielleicht noch zu beschränkt gewesen sein, um die ökonomische Frage zu beantworten. Doch sollte es sich auch herausstellen, dass dies Verfahren den Städten mehr aus- als eintrüge, so ist es, wenn man auf Sanitätsverhältnisse Rücksicht nimmt, immerhin das einzig empfehlenswerthe. Die Stadtgemeinden zahlen für Beleuchtung, für Strassenfegen — warum soll die Reinhaltung der Luft, die wir athmen, der Flüsse, deren Wasser wir trinken, nicht ein legitimer Posten im communalen Budget sein?

Dr. Bischof sprach über eine Methode der „Wasserbestimmung für sanitätliche Zwecke“. Ein C. C. des zu untersuchenden Wassers wird auf einem Mikroskop-Objectglase, das durch Aufkitten eines Glasringes in eine kleine Zelle geformt worden, bei 40—45° eingedampft, und der bleibende Rückstand unter dem Mikroskope examiniert. War das Wasser ein reines (wie solches natürlich vorkommt), so zeigt der Rückstand wesentlich nur farblose, dendritische, oder scharf ausgeprägte hexagonale Krystalle von kohlensaurem Kalk. Enthält aber das Wasser organische Substanzen in Lösung, so zeigen sich, je nach dem Grade der Verunreinigung, mehr oder weniger unvollkommen ausgebildete gelblich bis röthlich gefärbte, hexagonale oder rhomboedrische Krystalle, bei bedeutendern Verunreinigungen Zwillingkrystalle, dann Dreiecke mit abgestumpften Winkeln, und endlich Turnkugeln ähnliche Modificationen, theilweise von Fett, theilweise von Pilzkeimen herrührend. Die Letztern werden in zweifelhaften Fällen in geeigneten feuchten Kammern bis zu weiterer Entwicklung cultivirt. Experimente zeigten, dass weniger als $\frac{1}{1000}$ von Cloakenflüssigkeit oder von Harn einem Wasser zugesetzt, das Ansehen von dessen Rückstand sehr verändert.

„Ueber die Oxydationsproducte des Portugalöls“, von Wright und Piesse. Die Verfasser bestätigen, dass reines Pomeranzenöl hauptsächlich aus bei 174° siedendem Hesperidin, $C_{10}H_6$, besteht,

aber sie fanden darin auch nahezu 3 pCt. eines gelben, nichtflüchtigen Harzes, dessen analytische Zahlen mit der Formel $C_{20}H_{30}O_3$ übereinstimmen. Mit Salpetersäure behandelt liefert Hesperidin erst ein braunes, später ein gelbes Harz. Beide enthalten Stickstoff und weniger Kohlen- und Wasserstoff als die Muttersubstanz; sie entstehen wahrscheinlich durch Zutritt von Sauerstoff und Ersetzen von H durch NO_2 . Weitere Producte der Oxydation sind Oxalsäure und eine kleine Menge einer stickstoffhaltigen Säure. Wird Hesperidin mehrere Stunden mit einer verdünnten Mischung von Schwefelsäure und bichromsaurem Kali gekocht, so treten Kohlen- und Essigsäure auf. Die Structur des Hesperidins könnte somit durch



oder eine dieser analogen Formel ausgedrückt werden.

„Reduction von Trichlorphosphoryl“ von Dr. Thorpe. Beim Erhitzen von PCl_3 mit Zink in zugeschmolzener Glasröhre bis über den Siedepunkt des Quecksilbers hat Roscoe $P_2O_5Cl_4$ erhalten. Bei ähnlicher Behandlung des Trichlorphosphoryls erhielt Verfasser Trichlorphosphor, nebst einem glasigen Körper — wahrscheinlich das schon von Cassel beschriebene $ZnCl_2 + POCl_3$ — gemischt mit Zinkoxyd und Zinkoxychlorid. Die Wirkung von Zink auf Trichlorphosphoryl ist somit wesentlich verschieden von der auf die analoge Vanadiumverbindung; in diesem Falle wird Chlor entzogen, in ersterem hingegen Sauerstoff.

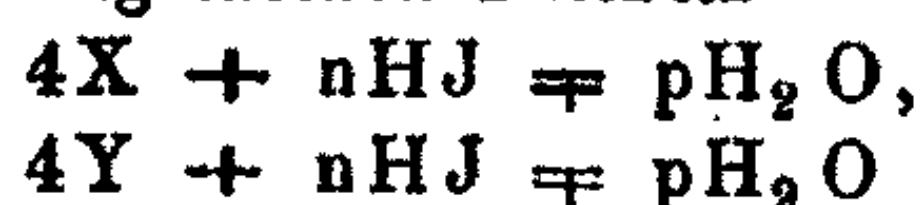
Dr. Thorpe brachte ferner eine Notiz über Schwefelchlorphosphor, den er durch Einwirkung von Pentachlorphosphor auf Pentaschwefelphosphor bereitet, — $P_2S_5 + 3PCl_5 = 5PSCl_3$. Die Materialien in diesen Verhältnissen gemengt, und einige Minuten in geschlossener Röhre auf 150° erhitzt, verbinden sich vollständig zu einer leicht beweglichen, unter einem Drucke von 770 MM. bei 126° siedenden Flüssigkeit, deren Dämpfe, an und für sich sehr reizend, mit Luft verdünnt den aromatischen Geruch von Erdbeeren besitzen.

Derselbe Verfasser hat im Verein mit J. Dalziel Dichlorschwefel dargestellt.

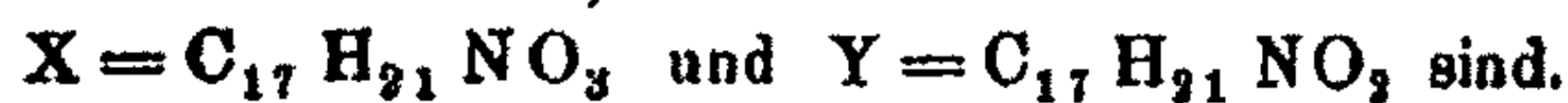
Leitet man Chlor im Ueberschusse durch geschmolzenen Schwefel, so destillirt eine rothe, rauchende Flüssigkeit über. Bei wiederholter Destillation beginnt die Flüssigkeit zwischen 50° und 60° zu sieden, doch im Verlaufe der Operation steigt das Thermometer bis auf $136 - 137^\circ$, wo es dann stätig bleibt, und wobei gelber Chlorschwefel, Cl_2S_2 , übergeht. Der unterhalb 136° siedende Theil beträgt nahezu drei Viertel der ursprünglichen Flüssigkeit. Unterwirft man diesen Theil erneuerter Destillation, so wiederholt sich der obige Vorgang. Dies scheint auf die Existenz einer Chlorschwefelverbindung zu deuten, welche sich bei der Destillation unter Bildung von

$\text{Cl}_2 \text{S}_2$ zersetzt. Die Beobachtungen und Analysen von Dumas und Soubeiran, von Marchand, von Davy und von Rose weisen auf $\text{Cl}_2 \text{S}$, allein nach Carius ist dieser Körper bloß eine Mischung von Chlorschwefel mit noch nicht isolirt erhaltenem Tetrachlorschwefel, $-\text{Cl}_2 \text{S}_2 + \text{SCl}_4 = 3\text{Cl}_2 \text{S}$. Nun haben aber Hübner und Gueront durch Behandlung von Chlorschwefel mit Chlor bei sehr niedriger Temperatur, und Austreiben des in Lösung bleibenden überschüssigen Gases durch Kohlensäure, den Dichlorschwefel erhalten. Thorpe und Dalziel haben diesen Versuch wiederholt und ein gleich günstiges Resultat gewonnen.

In einer Mittheilung über „Einige neue Codein-Abkömmlinge“ hat Dr. Wright die Resultate der Einwirkung von wässriger Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphor auf Codein seinen früheren Arbeiten über diese Base zugefügt. Je nach wechselnden Umständen erhält man ein oder das andere dreier Producte, welche sich von einer mehr Wasserstoff als das Morphin enthaltenden Base herleiten, unter gleichzeitiger Abscheidung des achtzehnten Theiles der Kohle des Codeins in Form von Jodmethyl. Bei der Einwirkung von Wasser auf diese Producte und der weiteren Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die secundären Körper, erhält man eine Reihe von Verbindungen, welche mit den drei ursprünglichen durch die eine oder die andere der allgemeinen Formeln



ausgedrückt werden können, und wo



Die folgende Reihe enthält die in den oben erwähnten Reactionen gewonnenen Körper:

- a) HJ bei Gegenwart von P auf Codein
bei 100° gab $\text{C}_{68} \text{H}_{88} \text{I}_2 \text{N}_4 \text{O}_{12}$, 4HJ
- b) HJ bei Gegenwart von P auf Codein
bei $110-115^\circ$ gab $\text{C}_{68} \text{H}_{82} \text{J}_2 \text{N}_4 \text{O}_{10}$, 4HJ
- c) Wasser auf a) gab $\text{C}_{68} \text{H}_{81} \text{JN}_4 \text{O}_{10}$, 4HJ
- d) Freie Base von c) ist $\text{C}_{68} \text{H}_{81} \text{JN}_4 \text{O}_{10}$
- e) Weitere Einwirkung von Wasser auf
a) gab $\text{C}_{68} \text{H}_{80} \text{N}_4 \text{O}_{10}$, 4HJ
- f) HJ auf e) gab $\text{C}_{68} \text{H}_{107} \text{J}_3 \text{N}_4 \text{O}_{22}$, 4HJ
- g) HJ bei Gegenwart von P auf Codein
bei 130° gab $\text{C}_{68} \text{H}_{82} \text{J}_2 \text{N}_4 \text{O}_6$, 4HJ
- h) Wasser auf g) gab $\text{C}_{68} \text{H}_{83} \text{N}_4 \text{O}_{10}$, 4HJ
- i) HJ auf a) gab $\text{C}_{68} \text{H}_{103} \text{J}_3 \text{N}_4 \text{O}_{16}$, 4HJ
- j) HJ auf h) gab $\text{C}_{68} \text{H}_{89} \text{JN}_4 \text{O}_{10}$, 4HJ.

M. P. Muir theilte die Analyse eines in Neuseeland mit Gold auf Quarzlagern vorkommenden Antimonerzes mit. Die wohlausge-

bildeten Krystalle bestehen aus: Antimon — 71,09, Eisen — 0,24. Arsen-Spuren, Schwefel — 28,47.

In einer Notiz über „Dissociation“ bemerkt C. Tichborne, dass, während die Mehrzahl von Verbindungen nur im Zustande hoch-erhitzten Dampfes dissociiren, einige wenige es schon in flüssigem Zustande thun, wie die Salze von Aluminium, Chrom und Eisen. Die zwei letzteren zeigen die Aenderung in der Anordnung der Moleküle durch Farbenwechsel; die aus ihren Salzen durch Kochen mit sehr grossen Mengen Wassers ausgeschiedene Thonerde kann am besten mittelst eines durch die Flasche fallenden Sonnen- oder electricischen Strahles gesehen werden.

J. Y. Buchanan hat Versuche angestellt über den Grad der Einwirkung von Aetznatron auf eine wässrige Lösung von Chlor-essigsäure bei 100°. Er nahm zwei Lösungen, deren Zusammen-
setzung $C_2H_3ClO_2 + 159H_2O + NaOH$ und $C_2H_3ClO_2 + 159H_2O + 2NaOH$ bezüglich war, und erhielt die folgenden Resultate:

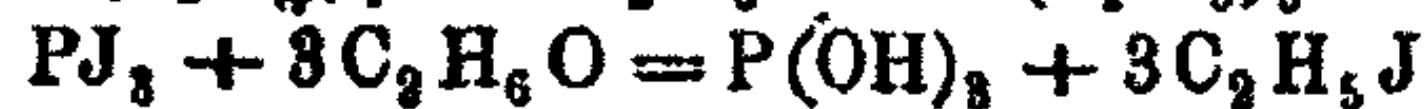
$C_2H_3ClO_2 + 159H_2O + NaOH$		$C_2H_3ClO_2 + 159H_2O + 2NaOH$	
Dauer der Einwirkung in Stunden.	Zersetzte $C_2H_3ClO_2$ in pCt.	Dauer der Einwirkung in Minuten	Zersetzte $C_2H_3ClO_2$ in pCt.
0,5	6	10	36
{ 1,0	10	20	55
{ 1,0	11	30	64
1,5	14	{ 60	78
{ 2,0	18	{ 60	77
{ 2,0	19	90	83
{ 2,5	22	120	88
{ 2,5	23	150	90
3,0	26		
4,0	32		
5,0	37		
6,0	43		
7,0	47		
8,0	53		
9,0	57		
10,0	60		
11,0	63		
12,0	66		
14,0	70		
15,0	72		
17,0	75		
19,0	78		
21,0	81		
24,0	84		

253. B. Gerstl, aus London am 28. October.

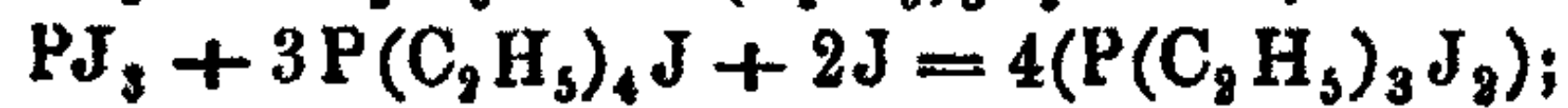
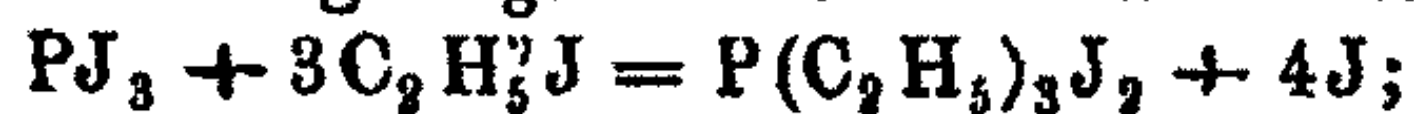
Um meine Mittheilungen über namhaftere chemische Arbeiten in England so vollständig als möglich zu halten, will ich hier, bevor die Sitzungen der gelehrten Gesellschaften wieder beginnen, über das während der Ferienzeit Veröffentlichte Einiges berichten.

Das Augustheft des Chem. Soc. Journ. enthält einen Artikel über „Bereitung und Eigenschaften des Triäthylphosphinoxydes“ von Crafts und Silva, und eine Notiz über „Nitrirung des Chloroforms“ von Dr. Mills.

Crafts und Silva haben, um die Einwirkung von Chlor und Brom auf Triäthylphosphinoxyd zu studiren, diese Substanz nach Carius' Methode bereitet und sind hierbei auf einige Erscheinungen gestossen, welche zu einer von Carius' Theorie verschiedenen Ansicht über die zwischen Phosphor und Jodäthyl stattfindende Reaction führen. Carius erhitzt Phosphor und Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf 160° und behandelt das Produkt mit Alkohol wieder bei 160°. Er drückt den Vorgang durch die Gleichungen



aus. Allein die experimentellen Resultate sowohl in Bezug auf Quantität als auch auf Qualität stimmen hiermit nicht überein. Das erhaltene Produkt ist nahezu unlöslich in Wasser und zersetzt sich selbst beim Kochen mit Wasser nicht, — Tetraäthylphosphonium ist löslich in Wasser und Phosphorjodür. Sodann haben die Verfasser nicht bloss eine Hälfte des Phosphors, sondern beinahe das Ganze desselben in Triäthylphosphinoxyd überführt. Dies lässt vermuthen, dass die in der ersten Gleichung dargestellte Reaction noch weiter fortgeht, —



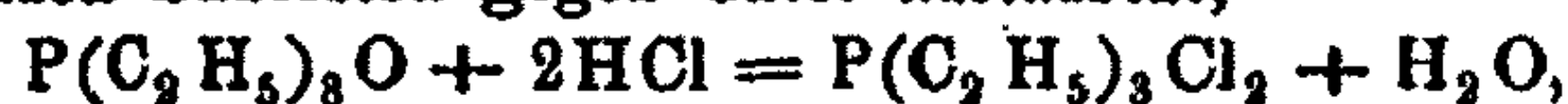
Natürlich kann die Richtigkeit dieser Ansicht durch directe Experimente ermittelt werden, allein es genügt dies aus der Quantität des zu Triäthylphosphinoxyd verbrauchten Phosphors zu beurtheilen. Die bequemste Darstellungsweise ist 1 Theil Phosphor mit 13 Theilen Jodäthyl in geschlossenen Röhren 24 Stunden lang auf 175 bis 180° zu erhitzen. Waren die Reagentien trocken, so bildet sich kein Gas bei dieser Temperatur. Die Röhren sind stets horizontal zu halten, weil der, anfänglich gelöst gewesene, Phosphor durch amorph werden aus der Lösung fällt, zu Boden sinkt, daselbst einen festen Kuchen bildet und somit nur wenig mit dem Jodäthyl in Berührung kommt. Der Inhalt der Röhre, nach vollendeter Operation, besteht aus einer Schichte jodfarbiger Krystalle (gemengt mit etwas Flüssigkeit, wenn

Jodäthyl im Ueberschuss gewesen) über einem Kuchen amorphen Phosphors. Die Krystalle werden in der Wärme geschmolzen, die Flüssigkeit aus der Röhre in eine Retorte gegossen, der Phosphorkuchen pulverisirt und hinzugefügt und das Ganze mit Alkohol von 97 pCt. gekocht, bis kein Jodäthyl mehr erhalten wird. Concentrirt man nun die Lösung, so scheiden sich weisse Krystalle aus, allem Anscheine nach Verbindungen des Oxydes und des Hydrates



mit den Phosphorsäuren und Jod. Destillirt man diese Krystalle mit 4 Theilen festen Aetzkalis, so erhält man gegen das Ende der Operation Triäthylphosphinoxyd in nahezu reinem Zustande.

Versuche, aus dem Oxyde Triäthylphosphin zu gewinnen, blieben erfolglos; Zink in alkoholischer Lösung auf das Oxyd einwirken gelassen, brachte nicht die gewünschte Wirkung hervor. Versuche, das Oxyd in das Sulphid überzuführen und dieses dann zu reduciren, scheiterten an der Wirkungslosigkeit des Schwefelwasserstoffs auf das Oxyd. Diese Beständigkeit des Oxyds zeigte sich auch gegen Chlor und Brom. Eine wässrige Lösung des Oxyds, oder dieses in trockenem Zustande mit Chlor behandelt, bleibt unverändert. Erhitzt man das Oxyd auf 180 bis 200°, so entsteht wohl, wenn man Chlor durch die geschmolzene Masse leitet, ein Substitutionsprodukt, allein es wird beim Destilliren zerstört. In Brom löst sich das Oxyd vollständig, aber beim Eindampfen der Lösung blieb das reine Oxyd zurück. Wird das Triäthylphosphinoxyd mit Brom in Gegenwart von Wasser in zugeschmolzener Röhre mehrere Stunden auf 190° erhitzt, so wird ein Körper erhalten, der sich im Vacuum recht wohl destilliren lässt, allein die während der Destillation entstehende Bromwasserstoffsäure verbindet sich mit dem Bromsubstitutionsprodukte. Dies veranlasste die Verfasser, die Reaction der Chlor- und Bromwasserstoffsäure auf das Triäthylphosphinoxyd zu studiren. Hofmann hat in seiner diesbezüglichen, bewundernswürdigen Untersuchung nur eine kurze Notiz über die Wirkung der Halogensäuren auf das Oxyd gegeben. Er vermuthet, dass bei der Reaction mit z. B. Salzsäure, ein Theil des Oxyds seinen Sauerstoff gegen Chlor austauscht, —



und er analysirte Körper, welche Triäthylphosphinoxyd und Triäthylphosphinchlorid mit Platinchlorid und Jodzink verbunden enthielten; diese Körper werden gewonnen durch Zusatz letzterer Reagentien zur wässrigen Lösung der unmittelbaren Produkte der Chloreinwirkung. Crafts und Silva bemerken nun, dass die Auswechslung des Sauerstoffs gegen Chlor wohl nur in Gegenwart des Platin- und Zinksalzes stattfindet, da in deren Abwesenheit kein solcher Vorgang durch die Halogensäuren erzeugt wird. Salzsäuregas wird vom Oxyde ganz einfach aufgelöst, — keine Spur von Wasser bildet sich, und das

Produkt enthält keine Verbindung, die sich durch Zink oder Natrium unter Abscheidung von Triäthylphosphin zerlegt, was wohl der Fall sein würde, wenn $P(C_2H_5)_3Cl_2$ vorhanden wäre. Das Produkt der Einwirkung der Salzsäure war je nach Dauer und Temperatur ein verschiedenes, aber alle lieferten beim Destilliren schöne, seidenartige, sich äusserst leicht zersetzende Krystalle, deren Analyse im Mittel 20,4 pCt. Salzsäure gab, — die in der Reaction $P(C_2H_5)_3O + HCl$ erhaltene Verbindung $P(C_2H_5)_3Cl(OH)$ verlangt 21,4 pCt. Die Bromwasserstoffsäure — als kräftige wässrige Lösung — wurde in zugeschmolzener Röhre bei 110° auf das Triäthylphosphinoxyd einwirken gelassen. Das Produkt destillirte unter verändertem Drucke bei 205 bis 210° und gab, wenn analysirt, 32,17 pCt. Hydrobromsäure, — die Formel $P(C_2H_5)_3Br(OH)$ erfordert 37,21 pCt.; der gewonnene Körper war somit nicht diese Verbindung.

Dr. Mills erhielt Resultate im Nitriren des Chloroforms bei lange fortgesetztem Erhitzen des Letztern mit Stickstoffhyperoxyd enthaltender Salpetersäure. Die angewendete Temperatur war 90 bis 100° , und die Mischungsverhältnisse waren 16 Volumina Salpetersäure auf 7 Chloroform. Die Röhren dürfen im Bade nicht horizontal liegen, weil entstehende Nitroverbindungen zerstört werden, — eine Neigung derselben von etwa 30° ist am zweckmässigsten. Wenn das Digeriren zu Ende gebracht worden, öffnet man die Röhren, lässt sie so ungefähr 12 Stunden stehen, wäscht dann deren Inhalt mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und destillirt. Anfänglich geht Chloroform über, nachher aber ein bei $110 \cdot 5^\circ$ kochender, stark nach Chlorpikrin riechender Körper, der sich bei der Chlor- und der Stickstoffbestimmung wirklich als Chlorpikrin erwies. Wendet man eine von Stickstoffhyperoxyd freie Salpetersäure an, so treten kaum einige Spuren von Chlorpikrin auf.

J. Galletly berichtet in den „Chem. News“ über ein Paraffin von hohem Schmelzpunkte. Er erhielt es beim Darstellen von Paraffinöl aus Boghead Kohle. Es hat grosse Aehnlichkeit mit Bienenwachs, doch ohne dessen muschligen Bruch, ist krystallinisch, schmilzt bei 80° und siedet bei kaum geringerem Grade als der Rothglühhitze. Es kann destillirt werden, doch wird ein Theil dabei in flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Seine Löslichkeit in Benzol ist sehr gering; es scheint, dass die Löslichkeit der Paraffine mit dem Steigen ihrer Schmelzpunkte abnimmt, —

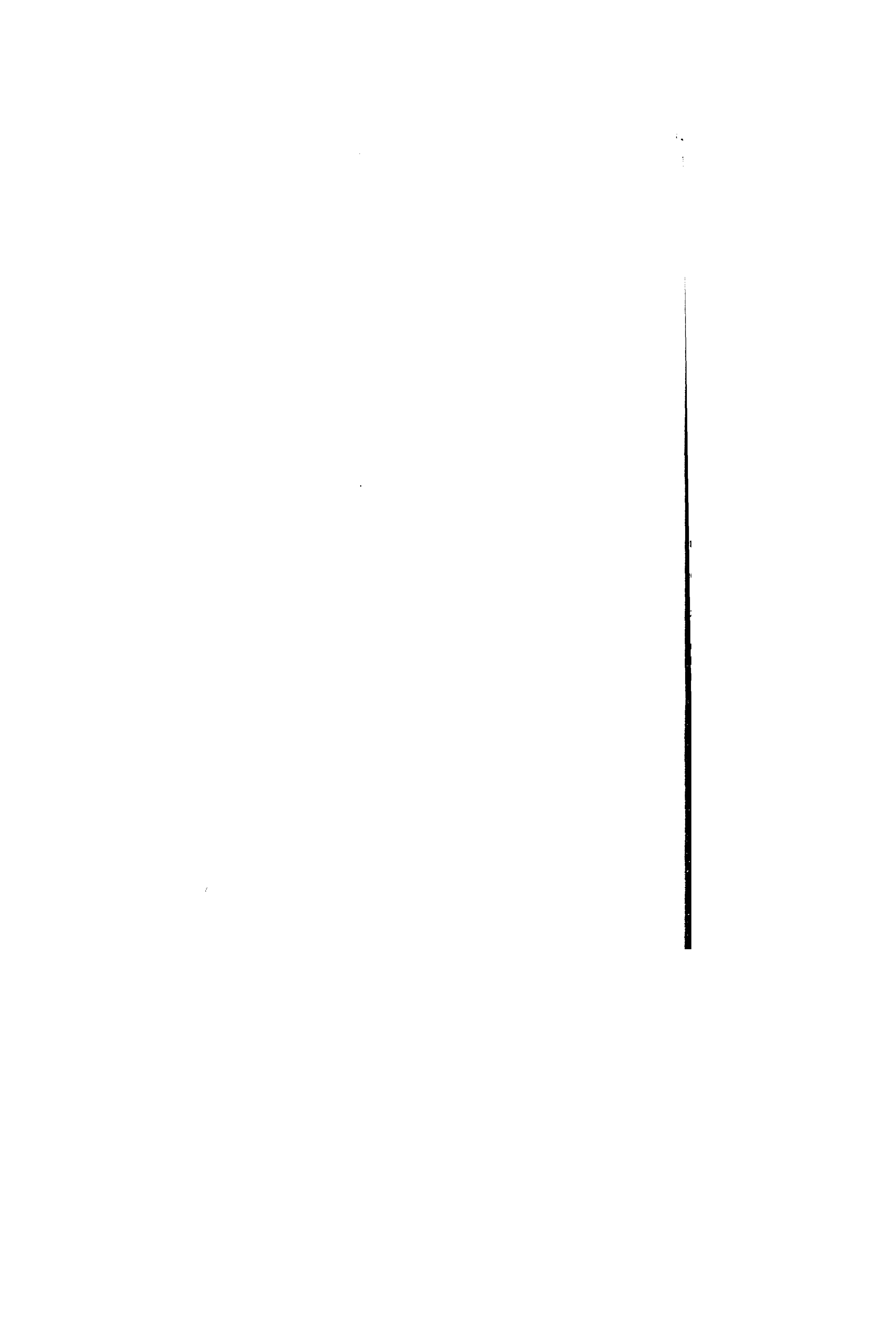
Schmelzpunkt des Paraffins	100 CC rectif. Benzol lösen bei 18°
35.0°	133.0 Grm.
49.6	6.0 „
52.8	4.7 „
65.5	1.4 „
80.0	0.1 „

Pikrinsäure hat keine Einwirkung auf das hochsiedende Produkt. Chlor erzeugt eine klebrige Flüssigkeit, die beim Destillieren einen eigenthümlich riechenden, öligen Körper liefert. Mit Salpetersäure erhitzt, bilden sich Nitroverbindungen, von denen einige beim Destillieren Ammoniak und die Pyridinbasen geben, doch von Anilin erscheinen keine Spuren.

Berichtigungen.

- In No. 14 Seite 798 Zeile 10 v. o. lies: „Festen“ statt „Festem“
 Seite 793 Zeile 8 v. u. lies: „entgegen“ statt „entgangen“.
 Seite 795 Zeile 8 v. u. lies: $\frac{\mu_2 - 1}{d}$ statt $\frac{h_2 - 1}{d}$.
 Seite 795 Zeile 2 v. u. lies: $\frac{\mu - 1}{d}$ statt $\frac{\mu - 1}{d}$.
 Seite 798 Zeile 18 v. u. „Ainsworth“ statt „Clinsworth“.
 Seite 760 Zeile 8. v. u. lies: „nicht verändert“ statt „verändert“.

Nächste Sitzung: Montag, 13. November.



Sitzung vom 13. November 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Der Präsident giebt Nachricht von dem in den letzten Tagen erfolgten Tode des Mitgliedes der Gesellschaft Hrn. Prof. Dr. Adolph Strecker in Würzburg, dessen letzte Abhandlung über Strychnin — abgeschickt am 21. October d. J., dem 50. Geburtstage des Verstorbenen — in dem letzten Hefte der „Berichte“ sich findet. Einige kurze Mittheilungen über Leben und Thätigkeit Strecker's schliesst der Präsident mit dem Wunsche, dass ein ausführlicherer Nekrolog später erscheinen möge. Auf seine Aufforderung ehren die Anwesenden das Andenken des Verstorbenen durch Erheben von ihren Sitzen.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied
Hr. George A. Smyth, Berlin.

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

H. Baumhauer, Dr. phil., Frankenberg bei Chemnitz,
C. Bender, Dr. phil., Kissingen,
G. Csanadi, Professor, Keszthely (Ungarn),
B. W. Gerland, Dr. phil., Macclesfield,
F. Hulwa, Dr. phil., Breslau,
J. Ossikowszky, Dr. phil., Bonn,
M. M. Pattison Muis, Glasgow,
O. Popp, Dr. phil., Braunschweig,
Fr. Schickendantz, Professor, Tucuman (Argentin. Republik),
Traube, Dr. phil. et med., Breslau,
L. v. Tuba, Professor, Klausenburg,
Pascual Vincent, Professor, Sevilla.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

- 1) Carl Schorlemmer. Lehrbuch der Kohlenverbindungen 1. Hälfte. (Geschenk der Verlagsbuchhandlung).
- 2) Hoppe-Seyler. Medicinisch-chemische Untersuchungen 4. Heft. (Geschenk des Verfassers.)
- 3) Adolph Claus. Die Grundzüge der modernen Theorie in der organischen Chemie. (Geschenk des Verfassers.)

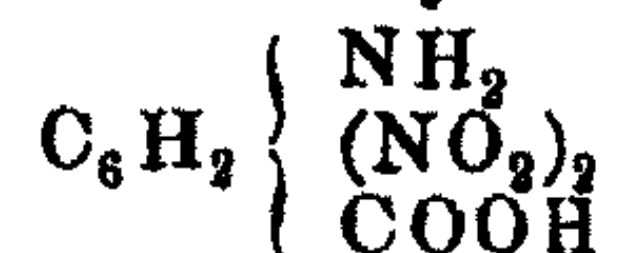
- 4) S. M. Jørgensen. Das Thallium. (Geschenk des Verfassers.)
 5) Friedr. Rose. Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen. (Geschenk der Verlagsbuchhandlung.)
 6) Joh. Wislicenus. Gedächtnissrede auf Prof. Dr. P. A. Bolley. Eingesandt vom Hr. Verfasser.

Mittheilungen.

254. H. Salkowski: Ueber die Bildung der Chrysanissäure und ihr Isomeres aus der Meta Reihe.

(Eingegangen am 14. November.)

In zwei früheren Mittheilungen (diese Ber. IV., S. 222 u. 652) habe ich den Beweis geführt, dass der Chrysanissäure die Constitution



zukommt; die Art ihrer Bildung durch Nitriren der Nitroanissäure blieb indessen noch unaufgeklärt. Ich bin jetzt in der Lage, die sehr einfache Erklärung hiefür zu geben.

Wie ich mitgetheilt habe, erhält man aus dem Diäthyläther der aus der Chrysanissäure darzustellenden Oxyssäure durch Kochen mit wässrigem Ammoniak Chrysanissäure. Es lag nahe, die Bildung der letzteren bei ihrer Darstellung der gleichen Einwirkung des — wie ich vorausschicken muss — gewöhnlich zur Trennung von gleichzeitig gebildetem Dinitroanisol angewendeten Ammoniaks auf etwaige in dem Rohprodukt der Nitrirung enthaltene Dinitroanissäure zuzuschreiben; und so verhält es sich in Wirklichkeit. Dies erhellte zunächst daraus, dass das genannte Rohprodukt mit Alkalien kein Ammoniak entwickelt, was Chrysanissäure mit der grössten Leichtigkeit thut, und dass es sich mit alkoholischer Kalilösung nicht wie Chrysanissäure schwärzlich, sondern schön carmoisinroth färbt.

Durch Ausziehen des Reactionsproduktes mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, Fällen durch Salzsäure und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gelingt es leicht, die Dinitroanissäure im Zustande der Reinheit zu erhalten.

Dieselbe bildet feine, wollig verfilzte, in Wasser unlösliche, schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 171—173° und der Zusammensetzung



Gegen Ammoniak zeigt die Dinitroanissäure ein sehr merkwürdiges Verhalten. Nur wenn man sie in kaltem, sehr verdünntem Ammoniak

löst und die Lösung sofort durch eine Säure ausfällt, gelingt es, sie fast unverändert wiederzuerhalten, sobald jedoch das angewendete Ammoniak stärker ist, oder längere Zeit, oder einige Augenblicke bei der Siedetemperatur einwirkt, mischt sich der durch Salzsäure abgeschiedenen Säure mehr oder weniger Chrysanissäure bei, welche ihr eine intensiv gelbe Farbe und einen höheren Schmelzpunkt verleiht. Kocht man Dinitroanissäure einige Augenblicke mit starkem Ammoniak, oder lässt man sie damit einige Stunden stehen, so enthält die Lösung, die sich inzwischen — eventuell nach dem Abkühlen — mit Krystallnadeln von chrysanissaurem Ammoniak erfüllt hat, nur noch Chrysanissäure, welche daraus durch eine Säure mit allen charakteristischen Eigenschaften abgeschieden werden kann. Die so erhaltene Säure schmilzt bei 258—259°, ihr Aether bei 114°.

Alkalien führen die Dinitroanissäure in die auch aus der Chrysanissäure entstehende Dinitrooxybenzoësäure über, an der charakteristischen Form ihrer Krystalle leicht erkennbar. Durch Vermischen ihrer alkoholischen Lösung mit einer alkoholischen Kalilösung, entsteht eine prachtvoll violettrothe Flüssigkeit, welche sich schon nach einigen Minuten unter Abscheidung von dinitroxybenzoësaurem Kali zu zersetzen anfängt.

Die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Nitroanissäure erscheint nun durchaus verständlich. Ein Theil unterliegt einfach einer nochmaligen Nitrirung (Dinitroanissäure), aus einem andern wird gleichzeitig die Carboxylgruppe als Kohlensäure abgespalten (Dinitroanisol), in einem dritten kleineren dagegen durch noch eine Nitrogruppe (Trinitroanisol) ersetzt. Andererseits erledigt sich hiermit zugleich die Frage nach der gegenseitigen Stellung der Gruppen NH_2 und COOH in der Chrysanissäure: sie befinden sich wie in der Anissäure in der Para-Stellung. Die Chrysanissäure ist daher als Dinitroparaamidobenzoësäure, die aus ihr entstehende Oxysäure als Dinitroparaoxybenzoësäure zu bezeichnen.

Bevor durch die oben näher besprochene Reaction die Stellung der Seitenketten in der Chrysanissäure festgestellt war, habe ich einige Versuche zur Synthese derselben oder ihrer Isomeren auf demselben Wege versucht, welcher mich zuerst von der Dinitroparaoxybenzoësäure zur Chrysanissäure zurückführte. Ich will von diesen Versuchen nur den in der Salicyl-Reihe ausgeführten etwas näher beschreiben.

Durch Behandlung des Gaultheriaöls mit Salpeter-Schwefelsäure erhält man nach dem Verfahren von Cahours*) den Dinitrosalicylsäure-Methyläther, dessen Schmelzpunkt beiläufig bei 127—128° liegt.

*) Ann. Chem. Pharm. 69, 230 ff.

Das Ammoniaksalz desselben giebt, mit Silberlösung versetzt, die Verbindung



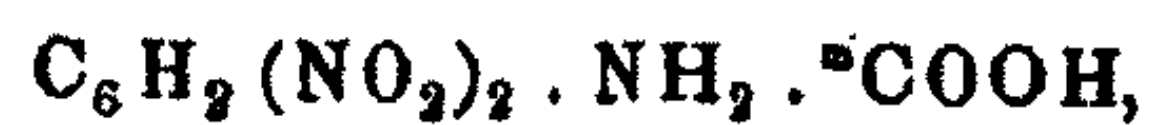
Durch Einwirkung von Jodäthyl erhält man aus dieser den Aether



eine in wohlausgebildeten Krystallen des monoklinen Systems krystallisirende, bei 80° schmelzende Verbindung.

Behandelt man diesen Aether mit heissem Ammoniak, so färbt sich dasselbe gelbroth, während der grösste Theil des anfangs geschmolzenen Aethers sich allmählig in eine feste gelbe Masse umwandelt, die nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol schmale, meist etwas gekrümmte, gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 165° bildet.

Die gelbrothe Lösung enthält das Ammoniaksalz einer daraus durch Säuren fällbaren, schön gelb gefärbten Säure von der Zusammensetzung



während die gelben Blättchen die Zusammensetzung ihres Methyläthers



besitzen, also das Produkt einer intermediären Reaction sind, welches seinerseits von Ammoniak nur äusserst schwierig angegriffen wird.

Dieser Aether entsteht als einziges Produkt der Reaction, wenn man alkoholisches Ammoniak auf den oben erwähnten, bei 80° schmelzenden Aether einwirken lässt. Durch Kochen mit Natronlauge giebt er unter starker Ammoniakentwicklung das Natronsalz der Dinitrosalicylsäure.

Durch Behandlung der Säure mit Alkohol und Salzsäuregas erhält man ihren Aethyläther, welcher im Aeussern dem Methyläther gleicht und bei 135° schmilzt.

Die Säure selbst hat im Aeussern grosse Aehnlichkeit mit Chrysanissäure, auch ist ihr Schmelzpunkt fast derselbe (256°). Ihre Aetherarten zeigen jedoch einen um 21° höheren Schmelzpunkt als die entsprechenden Aether der Chrysanissäure (114° und 144°; in beiden Fällen liegt der Schmelzpunkt des Methyläthers 30° höher als der des Aethyläthers). Sie unterscheidet sich ferner von der Chrysanissäure dadurch, dass ihr Ammoniaksalz, welches im Uebrigen dem der letzteren sehr ähnlich ist, 1 Mol. H₂O enthält, welches bei 100° entweicht, während das der Chrysanissäure wasserfrei ist.

Nach ihrer Bildungsweise kann man die Säure als Dinitroamidosalicylsäure oder Dinitroanthranilsäure oder auch im Anschluss an die isomere Chrysanissäure kürzer als Chrysalicylsäure bezeichnen. In der zu einer genaueren Untersuchung erforderlichen Quantität habe ich sie bis jetzt nicht erhalten können, da sie bei ihrer Bildung, wie erwähnt, immer nur in geringer Menge entsteht.

255. H. Salkowski: Zur Kenntniss der direkten Bildung aromatischer Amidoderivate.

(Eingegangen am 14. November.)

Ueber die Bildung von Amidoderivaten der aromatischen Reihe durch direkte Einwirkung von Ammoniak liegen bis jetzt nur vereinzelte Beobachtungen vor. Es gehören dahin die Entstehung von Trinitroanilin (Picramid) aus Trinitrobenzol, sowie von Chloranilamid und Chloranilaminsäure aus Tetrachlorchinon. Die von Laurent beschriebene Bildung von Anilin aus Phenol, ist in der neuesten Zeit von Berthelot bestritten worden.

Die vorliegenden Beobachtungen beziehen sich somit auf solche Chlorderivate des Benzols, in denen das Chlor durch den Einfluss mehrerer gleichzeitig eingetretener Nitrogruppen oder Sauerstoffatome des doppelten Austauschs fähig geworden ist. Auch meine Beobachtungen beschränken sich auf mehrfach nitrierte Derivate des Benzols und der Benzoësäure; die des doppelten Austauschs fähige Gruppe wird jedoch nicht von einem Halogen, sondern von den Alkoholresten OCH_3 und OC_2H_5 gebildet und die Entstehung von Amidoderivaten aus denselben durch Einwirkung des Ammoniaks entspricht also der Bildung von Säureamiden aus Aetherarten.

Ich habe die in Rede stehende Reaction bis jetzt an folgenden Substanzen ausgeführt:

- 1) Pikrinsäure-Aether $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$,
- 2) Trinitroanisol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OCH}_3$,
- 3) Dinitroanissäure $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{COOH}$,
- 4) Aethyldinitroäthoxybenzoësäure-Aether $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$,
- 5) Aethyldinitrosalicylsäure-Methyläther $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOCH}_3$,
- 6) Aethyldinitrosalicylsäure-Aethyläther $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

In den beiden ersten Fällen entsteht Picramid, welches mit dem aus Picrylchlorid dargestellten identisch ist, im dritten und vierten, wie ich in vorangegangenen Mittheilungen gezeigt habe, Chrysanissäure resp. deren Aether, in den beiden letzten die der Chrysanissäure isomere Dinitroanthranilsäure (vgl. die vorstehende Notiz) oder ihre betreffenden Aetherarten.

Bezüglich der Einwirkung des wässrigen und alkoholischen Ammoniaks auf die genannten Körper bestehen gewisse Unterschiede. Zunächst wirkt, wie leicht erklärlich, dasjenige Reagens schneller und leichter ein, in welchem die neue entstehende Verbindung verhältnissmässig löslicher ist; so wird z. B. das Trinitroanisol von wässrigem Ammoniak weit schwieriger angegriffen als von alkoholischem (welches

IV/II/22

letztere in einer alkoholischen Lösung des Trinitroanisols sofort einen Niederschlag von Picramid erzeugt), offenbar deshalb, weil das Picramid in Wasser so gut wie unlöslich ist (daher wohl auch die Angabe von Cahours, dass das Trinitroanisol von wässrigem Ammoniak nicht verändert wird).

Dann aber findet bei denjenigen Körpern, welche auch in der Carboxylgruppe Alkoholreste enthalten, insofern ein Unterschied statt, als bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak diese letzteren unangegriffen bleiben, während das wässrige Ammoniak wenigstens einem Theil der Verbindung auch das in der Seitenkette befindliche OCH_3 oder OC_2H_5 entzieht, welches dann jedoch nie durch NH_2 , sondern stets durch ONH_4 ersetzt wird. Das Ammoniak wirkt hier also gleichzeitig einerseits als NH_3 amidirend, andererseits als NH_4OH verseifend.

Ich beabsichtige, die besprochene Reaction weiter auszudehnen.
Universitäts-Laboratorium zu Königsberg, den 12. Nov. 1871.

256. C. Rammelsberg: Ueber die Zusammensetzung der tantal- und niobhaltigen Mineralien.

(Vorgetr. vom Verf.)

Ich habe schon früher einige vorläufige Resultate einer grösseren Reihe von Untersuchungen mitgetheilt, welche jetzt so ziemlich zum Abschluss gelangt sind, und die chemische Natur dieser Mineralien darlegen. Die wichtigsten Punkte bei dieser Arbeit sind folgende:

1) Die Trennung der Säuren von Tantal und Niob. Sie erfolgte durch Verwandlung in Kaliumdoppelfluorüre und Auskrystallisiren des schwerlöslichen Tantalsalzes.

2) Die Trennung der Säuren von Niob und Titan. Die Lösung der Doppelfluorüre beider mit Kalium wurde mit Chlorwasserstoffsäure und Kupfer gekocht, welches nur das Titansalz reducirt.

3) Die Trennung der Cer- und Yttriummetalle. Sie geschah zunächst mittelst schwefelsauren Kalis unter gewissen Vorsichtsmaassregeln, so dass blos die Doppelsulfate der ersteren gefällt wurden. Das Gemenge der durch Aetzkali abgeschiedenen Hydroxyde von Cer, Lanthan, Didym wurde mit Chlor behandelt, wobei Cerhydroxydoxydul zurückbleibt, die beiden anderen in Lösung gehen.

Die Metalle der Yttriumgruppe sind immer als Oxalate gefällt und nach starkem Glühen als Oxyde gewogen worden. Meine eigenen Erfahrungen bestätigen die Annahme von Bunsen und Bahr, dass es ihrer zwei sind, Yttererde und Erbinerde, deren relative Menge durch die Synthese der Sulfate ermittelt wurde unter der Annahme, dass $\text{Y} = 61,7$, $\text{Er} = 112,6$ sei.

4) Zirkonsäure habe ich seltener gefunden, als man sonet wohl angiebt. Sie ist durch ihre Löslichkeit in Schwefelsäure von Tantal- und Niobsäure, und durch die in Oxalsäure von den Yttrium- und Cermetallen zu trennen.

5) Thorsäure ist mir nur in gewissen Pyrochloren vorgekommen. Sie findet sich nach dem Aufschliessen mit Schwefelsäure oder saurem Kalisulfat in dem wässerigen Auszug und folgt bei der Analyse den Cermetallen, von welchen sie durch unterschwefligsaures Natron annähernd geschieden wurde.

I. Tantalit und Niobit (Columbit). Ich habe sechs finländische und schwedische Tantalite untersucht, und darin gegen 1 At. Niob 6—4—3—2 und 1 At. Tantal gefunden. Alle sind



In den Niobiten (Columbiten) nimmt die Menge des Niobats zu, und die grönländischen Krystalle enthalten am wenigsten Tantal.

Es sind isomorphe Mischungen, deren V. G. im Verhältniss mit dem Tantalgehalt wächst.

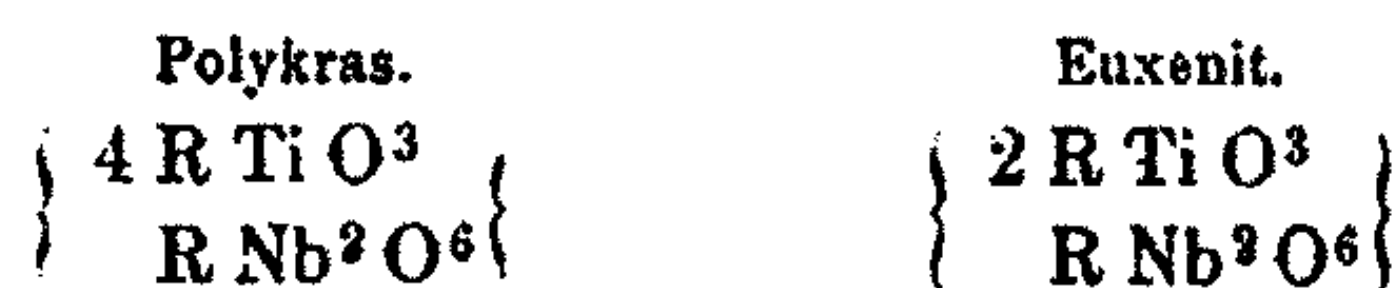
Manche von ihnen enthalten ausserdem gewisse Mengen der mit jenen isomorphen Salze



welches letztere als Wolfram bekanntlich mit dem Tantalit und Niobit isomorph ist.

II. Tapiolit von Tammela in Finland hat die Zusammensetzung eines Tantalits, Nb:4Ta, ist aber ein viergliedrig krystallisirtes Mineral.

III. Polykras und Euxenit. Diese norwegischen Mineralien sind Niobate und Titanate von Y, Er, Ce, U, Fe, nur der krystallisirte Polykras enthält 4 pCt. Tantalsäure. Sie sind nur als isomorphe Mischungen verschieden:



Ein Wassergehalt von 2,5 bis 4 pCt. scheint ursprünglich ihnen fremd zu sein.

IV. Fergusonit und Yttrotantalit. Der krystallisirte Fergusonit aus Grönland enthält 1 At. Ta gegen 12 At. Nb. Er ist ein Niobat von den zuvor genannten Metallen, stellt aber die Verbindung

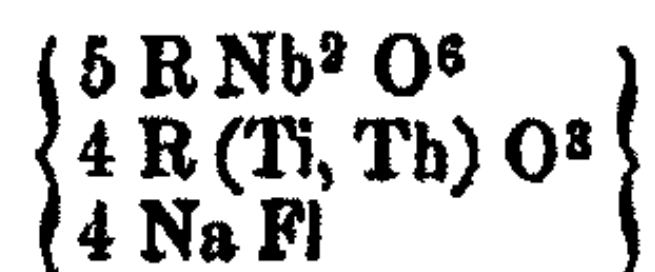


dar. Ganz dieselben Zusammensetzungen habe ich an den gelben und braunschwarzen Yttrotantaliten von Ytterby, so wie an den als Tyrir und Bragit bezeichneten Substanzen aus Norwegen gefunden, so dass es sich hier wohl nur um ein Mineral handelt, dessen schwan-

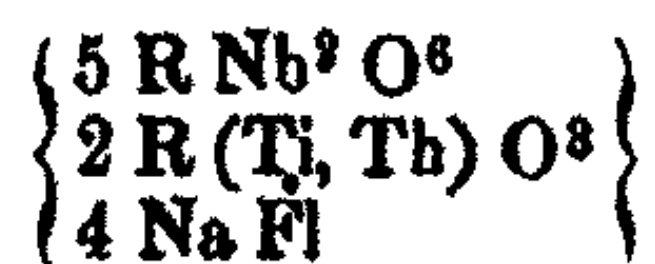
kender Wassergehalt von 1 bis 6 pCt. wohl nur eine sekundäre Erscheinung sein dürfte.

V. Pyrochlor. Dieses regulär krystallisirte Mineral hat eine wechselnde Zusammensetzung, bei welcher niobsaurer Kalk und Cer-oxydul und Fluornatrium allein beständig wiederkehren.

Der Pyrochlor von Mias enthält ausserdem Titan und Thorium und ist



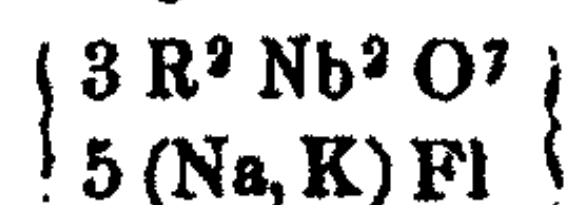
Der Pyrochlor von Brevig zeichnet sich durch das Hinzutreten des U aus; er ist



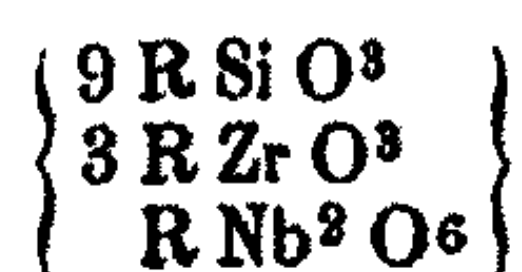
Der Pyrochlor von Fredrikavärn enthält kein Th und U neben viel Fe; sein Niobat ist basischer:



Der Pyrochlor vom Kaiserstuhl enthält weder Ti, Th noch U, aber neben Na auch K. Eine Analyse von Hrn. Knop in Karlsruhe, welche ich bestätigen konnte, giebt



VI. Wöblerit, ein zweigliedrig krystallisirtes gelbes Mineral aus dem Zirkonsyenit Norwegens, ist ein kiesel-, niob- und zirkonsaures Salz von Natrium und Calcium, welche = 1:2 At. sind. Setzt man $2 Na = Ca$, so ist die Formel



Ich behalte mir vor, den Zusammenhang zwischen der Form und Mischung dieser Mineralien und ihre Beziehungen zu einander später nachzuweisen.

257. E. Hagemann: Bildung von Propionsäure aus Kohlenoxyd und Kalium- oder Natriumalkoholat.

(Eingegangen am 17. November.)

Die von Berthelot entdeckte Entstehung von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Kalihydrat liess die Bildung von Essigsäure und Propionsäure aus Kohlenoxyd und Kaliummethylat resp. Kaliumäthylat voraussehen. Wie bei der Bildung von Ameisensäure sich das Kohlenoxyd zwischen den Sauerstoff und Wasserstoff des Kalihydrats lagert, so entsteht Propionsäure, wenn sich Kohlenoxyd zwischen die Atomgruppen C_2H_5 und OK des Kaliumalkoholats einschleibt.



Bei den allgemeinen Betrachtungen über die Fettsäuren erwähnt Kekulé*) dieser wahrscheinlichen Entstehungsweise derselben.

Bis jetzt aber scheint diese Synthese noch nicht ausgeführt worden zu sein. Ich hielt es deshalb für wichtig, dieselbe einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

In einem grösseren Kolben wurden etwa 20 Grm. Kalium oder Natrium in so viel abs. Alkohol gelöst, dass die entstandene Lösung von Alkoholat auf dem Wasserbade noch flüssig blieb, und unter häufigem, heftigem Schütteln trocknes Kohlenoxyd in den Kolben geleitet, während derselbe auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Einerseits war der Kolben durch längere Gummischläuche mit dem Zuleitungsrohr für Kohlenoxyd, andererseits mit einem aufsteigenden Kühler verbunden. Leitet man das überschüssige Kohlenoxyd in einen Aspirator, so bemerkt man beim Schütteln am Aufhören des Wasserabflusses, dass Kohlenoxyd absorbiert wird. Wurde Kohlenoxyd mit conc. Lösungen von Kalium- oder Natriumalkoholat in Kolben eingeschmolzen, so war schon nach 3—4 stündigem Erhitzen derselben auf dem Wasserbade ein grosser Theil Kohlenoxyd absorbiert. Da bei der Darstellung des Alkoholats das Wasser nicht vollständig auszuschliessen, dasselbe also KOH oder $NaOH$ haltig ist, so entsteht hierbei zugleich immer Ameisensäure.

Nach etwa 20stündigem Einleiten von Kohlenoxyd wurde der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure neutralisirt und nach Eindampfen und Auskrystallisiren des grösseren Theils der schwefelsauren Salze, die Mutterlauge mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt. Beim Neutralisiren mit Schwefelsäure scheiden sich harzige Massen, wahrscheinlich Aldehydharze ab, die durch Oxydationen von Alkoholat durch geringe Mengen von dem Kohlenoxyd beigemengter Luft entstanden zu sein scheinen. In dem sauren Destillat wurde die Ameisensäure durch Quecksilberoxyd zerstört, das

*) Kekulé, Lehrbuch d. org. Chemie 1861. Bd. I. S. 517.

Quecksilber durch Schwefelwasserstoff entfernt und nach Neutralisation mit Kali, Eindampfen und Destillation mit einer zur Zersetzung ungenügenden Menge Schwefelsäure eine Säure erhalten, welche ein zerfliessliches Kaliumsalz gab.

Bei einer andern Portion wurden aus dem zuerst erhaltenen, sauren Destillat die Bleisalze dargestellt und dieselben nach dem Eindampfen zur Trockne mit Alkohol getrennt. Das in Alkohol lösliche Bleisalz gab nach Destillation mit Schwefelsäure, theilweiser Sättigung zu $\frac{1}{4}$ und nochmaliger Destillation ein zerfliessliches, anscheinend in monoklinischen Tafelchen krystallisirendes Kaliumsalz.

Aus den Kaliumsalzen wurde ein in Blättchen und Nadeln krystallisirendes, beim Erhitzen schmelzendes, schwerlösliches Silbersalz erhalten, welches aus der eingedampften Mutterlauge in kleinen aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Warzen krystallisirte.

0,1127 Grm. Silbersalz gaben: 0,0674 Ag = 59,81%.

Das aus der Mutterlauge erhaltene Salz gab:

0,0708 Grm. Silbersalz lieferte: 0,0425 Grm. Ag = 60,03%.

0,3021 Grm. Silbersalz gaben: 0,2186 Grm. CO₂ und 0,0804 Grm.

H = 19,73% C. und 2,95% H.

Propionsaures Silber verlangt: 59,66% Ag; 19,89% C; 2,76% H.

Die freie Säure zeigte den eigenthümlichen an Buttersäure erinnernden Geruch der Propionsäure und ist hiernach die Entstehung derselben bei Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kaliumalkoholat nicht zu bezweifeln.

Die Menge der erhaltenen Propionsäure war so gering, dass die freie Säure und andere Salze derselben nicht genauer untersucht werden konnten; während bei jedem Versuch so viel Ameisensäure entstand, dass beim Zerstoren derselben durch Quecksilberoxyd 6 — 10 Grm. Quecksilber reducirt wurden.

Die Addition von Kohlenoxyd scheint leichter an Kaliumalkoholat als an Natriumalkoholat statt zu finden und es scheint fast, als ob dann erst Propionsäure gebildet würde, wenn alles KOH, welches dem Alkoholat beigemischt, in Ameisensaures Kalium verwandelt worden ist. Es war z. B. bei einem Versuch, bei dem das Kohlenoxyd nur durch eine Chlörcalciumröhre getrocknet wurde, viel mehr Ameisensäure entstanden, als wenn dasselbe vorher erst mehrere Waschflaschen mit conc. Schwefelsäure passirte.

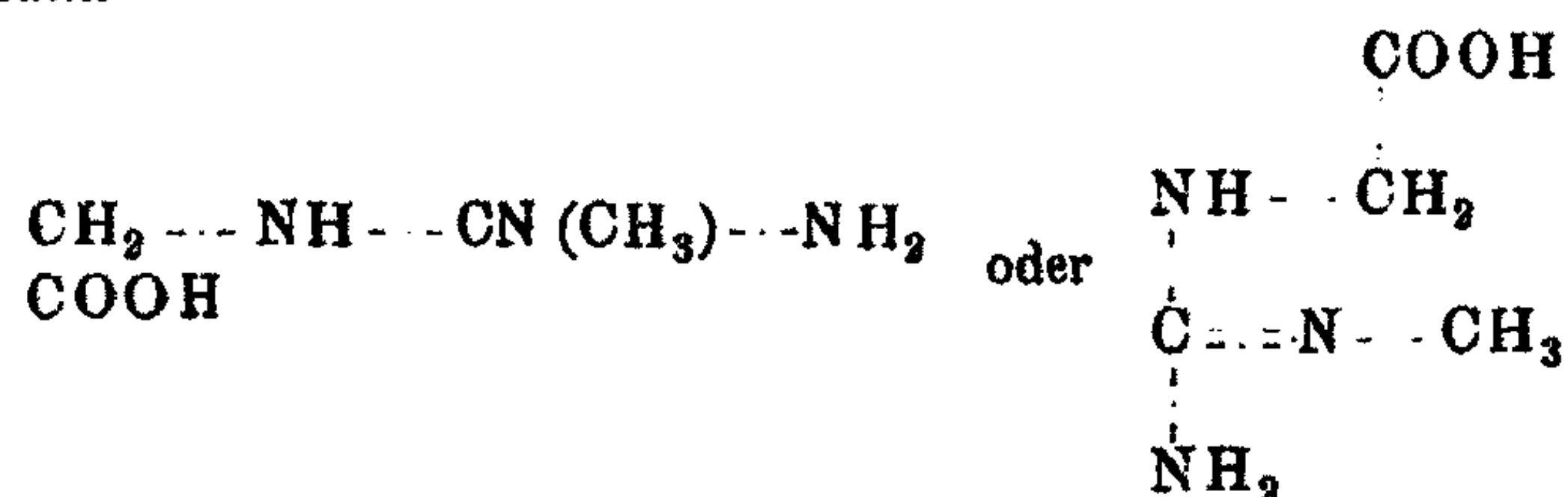
Marburg, 14. November 1871.

Laboratorium des Prof. Carus.

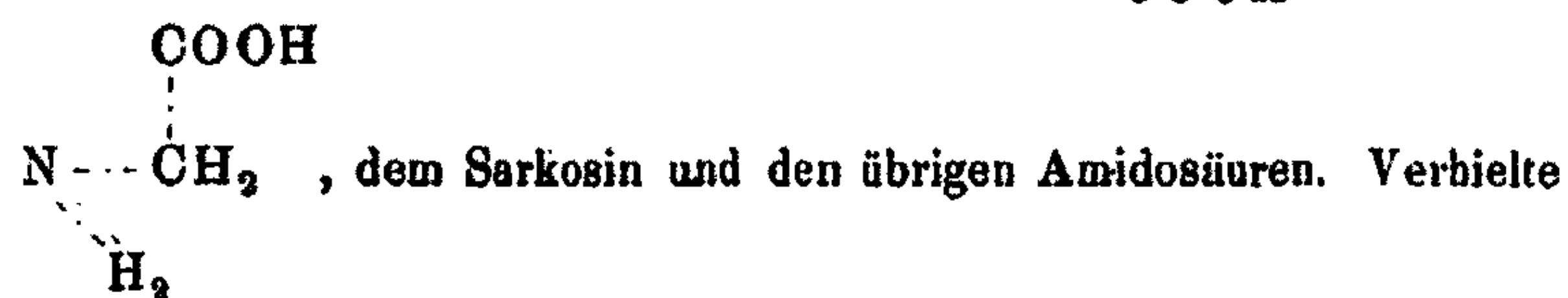
258. H. Huppert: Ueber das Verhalten der Monochloressigsäure gegen das Methylguanidin und einige andere ähnliche Verbindungen.

(Eingegangen am 20. November.)

Die Zersetzungen des Kreatins und seine Synthese aus Sarkosin und Cyanamid lassen noch keinen klaren Einblick in seine chemische Constitution zu. Einige Thatsachen, aber keineswegs alle, lassen sich leicht erklären, wenn man annimmt, das Kreatin sei Methyluramidoessigsäure, Essigsäure, in welcher ein alkoholisches Wasserstoffatom durch den Amidrest des Methylguanidins ersetzt ist. Betrachtet man das Methylguanidin als $H_2N \cdots CN(CH_3) \cdots NH_2$, so wäre das Kreatin



und das Kreatin entspräche dann dem Glykokoll $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdots \text{NH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ oder



sich nun das Methyluramin gegen die Monochloressigsäure wie das Ammoniak oder das Methylamin, so würde bei der Einwirkung beider Substanzen auf einander ein Körper von der angegebenen Constitution entstehen können. Bei der Ausführung des Versuchs erhielt man jedoch ein anders Produkt; es entsteht keine Methyluramidoessigsäure, sondern eine Verbindung, die sich denen anschliesst, welche die Chloroessigsäure bei der Reaction mit Triäthylamin und Triäthylphosphin (Hofmann), mit Trimethylamin (Liebreich), mit Piperidin (Kraut*) und Strychin (Strecker**) liefert.

Wässrige Lösung von chloressigsäurem Methylguanidin wurde 12 Stunden auf 120° erhitzt, dann mit Bleihydrat gekocht und das in Lösung gegangene Blei aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff entfernt. Erst nachdem die Lösung zum dünnen Syrup verdunstet war, schieden sich farblose, dicke, rhombische Täfelchen ab, die bald untereinander zu unregelmässigen Haufen verwachsen. Die durch Umkrystallisiren gereinigten Krystalle verloren bei 100° nur wenig hygroskopisches Wasser und besaßen dann die Zusammensetzung C_4H_{11}

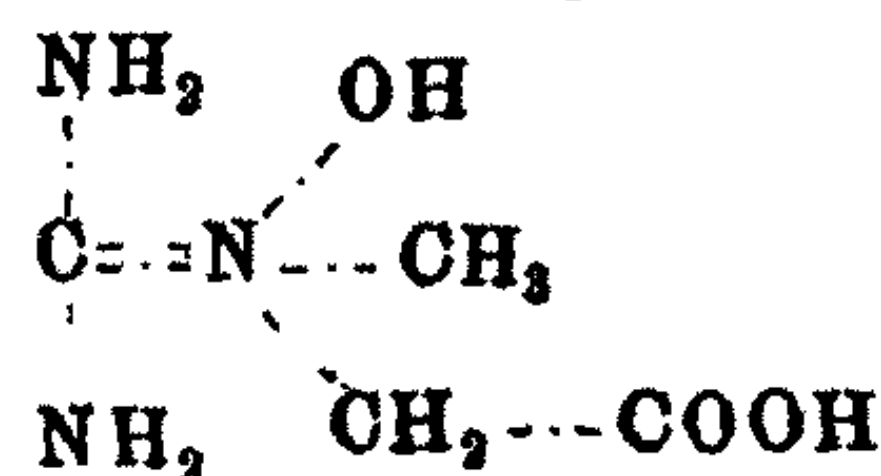
*) Kraut, Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 157, S. 66.

***) Strecker, diese Ber. IV. S. 621.

N_3O_3 . Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und verändern die Farbe der Lackmuspapiere nicht. Bei höherer Temperatur schmelzen sie ohne zu sublimieren. Mit gasförmigem Chlorwasserstoff vereinigt sich die Substanz zu einem Salz $C_4H_{11}N_3O_3, HCl$; die Lösung der Basis in Salzsäure lässt sich im Exsiccator zu einem dicken Syrup eintrocknen, ohne selbst nach wochenlangem Stehen Krystalle zu liefern. Ein in orangegelben Prismen erhaltenes Platinsalz entsprach der Formel $C_4H_{11}N_3O_3, H_2PtCl_6$. Salpetersaures Silber gab eine schwere lösliche Verbindung, welche die Zusammensetzung $C_4H_{11}N_3O_3, Ag_2O$ zu besitzen scheint; kocht man die wässrige Lösung der Basis mit frisch gefälltem Silberoxyd, so erhält man beim Verdunsten des Filtrats ein zweites aber leicht lösliches Silbersalz in grossen, dicken Krystallen, dessen Zusammensetzung jedoch noch nicht ermittelt ist. Kupferoxyd wird von der Basis auch bei anhaltendem Kochen nicht gelöst; ebensowenig scheidet sich eine Kupferverbindung beim Kochen der Basis mit essigsäurem Kupfer ab. Aus kohlensauren Salzen treibt sie die Kohlensäure nicht aus.

Da sich die Basis in ihrer Zusammensetzung vom Kreatin $C_4H_9N_3O_2$, ebenso wie von den oben genannten Basen im Allgemeinen, durch einen Mehrgehalt von H_2O unterscheidet, so wurde versucht, der Basis durch trocknen Chlorwasserstoff Wasser zu entziehen. Das erwähnte Chlorhydrat schmolz schon unter 100° und als bei 100° Chlorwasserstoff über dasselbe geleitet wurde, gaben 2 Mol. des Salzes 1 Mol. H_2O ab. Der Wasserverlust machte unter diesen Umständen also nur halb soviel aus, als er hätte betragen müssen, wenn eine Verbindung von der Zusammensetzung des Kreatins entstanden wäre.

Die chemische Constitution des neuen Körpers, den man Glykolyl-Methylguanidin nennen könnte, liesse sich, den analogen Verbindungen entsprechend, durch folgende Formel ausdrücken:



Die ihm entsprechende Oxäthylbasis, welche statt des Kohlensäurerestes $CO.OH$ den Alkoholrest $CH_2.OH$ enthalten müsste, wäre dem Cholin analog. Von seinen Verwandten unterscheidet er sich aber dadurch, dass in seinem Chlorhydrat das Chlor nicht an die Stelle des an den Stickstoff gebundenen Hydroxyls getreten ist, sondern dass sich HCl zu der Basis addirt hat, wahrscheinlich weil in ihr noch dreiwertiger Stickstoff enthalten ist. In derselben Weise erfolgt die Vereinigung mit $HCl, PtCl_2$, von welchem sogar 2 Mol. aufgenommen werden. Die Verbindung scheint also das Hydroxyl

fester zu halten, als die andern genannten Glykolyverbindungen, wofür auch spricht, dass im Chlorwasserstoffstrom bei 100° 2 Mol. Basis nur 1 Mol. H₂O abgeben; man wird hier annehmen müssen, dass sich die Reste vereinigen und durch den Sauerstoff zusammengehalten werden, wie die Reste der Glykolsäure in der Diglykolsäure. Ob diese Unterschiede zum Verschwinden zu bringen sind, wird die Fortsetzung der Untersuchung ergeben, die ich mir ausdrücklich vorbehalte. — Ob sich ferner die oben aufgestellte Constitutionsformel wird halten lassen, wird wohl die Untersuchung über das Verhalten der Chloressigsäure gegen das Kreatin selbst zeigen.

Ich habe ferner in ganz ähnlicher Weise die Chloressigsäure auf noch eine andere Basis, das Morphin, einwirken lassen, und dabei eine in Wasser leicht lösliche krystallisirende Verbindung erhalten, welche sich wohl derselben Klasse von Verbindungen anschliessen dürften.

Ähnliche Versuche mit Harnstoff lieferten weniger günstige Resultate. Bei der Umsetzung des Harnstoffs mit Chloressigsäure hätte u. A. Hydantoinensäure entstehen können, wenn sich der Harnstoff gegen die Chloressigsäure wie Ammoniak verhielte. Dass man zu einer derartigen Auffassung berechtigt war, liesse sich durch die Bildung von Oxalursäure aus Harnstoff und Monochloroxalsäure beweisen, die Henry*) gelungen zu sein scheint. Bis jetzt wurden aber nur, wenn Harnstoff und Chloressigsäure in verschiedenen Verhältnissen in alkoholischer Lösung erhitzt wurden, Glykolsäure und Chlorammonium und Harnstoff erhalten.

Ich werde diese Untersuchungen zum Abschluss bringen und ihnen eine weitere Ausdehnung zu geben suchen. Nur der Umstand, dass, wie es scheint, in dieser Richtung von verschiedenen Seiten her gearbeitet werden könnte, hat mich zur Veröffentlichung meiner Beobachtungen vor ihrer Beendigung bewogen.

Leipzig, pathologisch-chem. Laboratorium, 18. November 1871.

Correspondenzen.

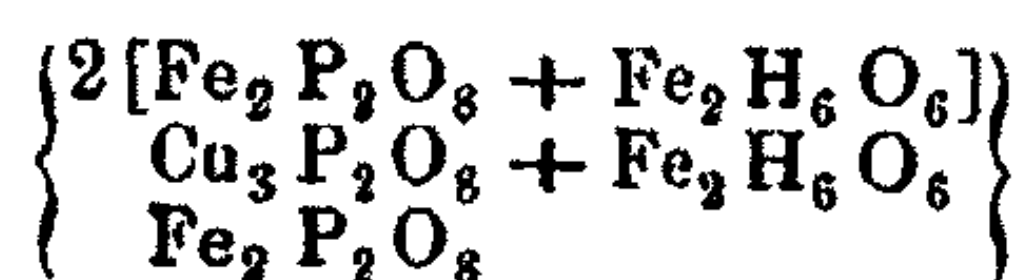
259. R. Gerstl: Die Chemie auf der 41. Versammlung der British Association in Edinburg.

(Schluss.)

Prof. Maskelyne beschrieb ein in die Gruppe der Dufrenite gehöriges Mineral, das er zu Ehren des Sectionspräsidenten „Andrews“ nennt. Es findet sich häufig in Gemeinschaft mit hellgrünen, glän-

*) L. Henry, diese Ber. IV. S. 644.

zenden, kleinen Krystallen, welche das Ansehen von Dufrenit haben, und erscheint in blaugrünen, kleinen Kügelchen oder Scheiben, mit einem dem Wavellit sehr ähnlichen Habitus. Das Innere dieser Kügelchen besteht zuweilen aus einer gleichartigen Masse strahliger, krystallinischer Fasern. Die Analyse des Andrewsits ergab als seine Formel $3[\text{FeP}_2\text{O}_8 + \text{Fe}_2\text{H}_6\text{O}_6] + \text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8$, worin aber ein Theil des phosphorsauren Eisenoxydes durch phosphorsaures Eisenoxydul ersetzt ist, wie in Vivianit. Die Analogie dieser Formel mit jener des Chenevixit, $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8 + \text{Fe}_2\text{H}_6\text{O}_6$, ist sehr bemerkenswerth und dürfte die rationelle Formel des Andrewsits als



erscheinen lassen. Das vorläufig als Dufrenit bezeichnete Mineral dürfte wohl identisch sein mit dem vor vielen Jahren von Ullmann Chalcosiderit genannten Ueberzuge des am Hollerter Zug (Sayn, Westphalen) vorkommenden Grüneisensteins.

In einer Note über die Fundorte des Dioptas erwähnte Dr. Maskelyne, dass dieses Mineral auch in einigen Localitäten in Chili angetroffen werde, was bisher nicht allgemein bekannt gewesen.

Dr. Wanklyn trug seine Ansicht über die Constitution der Salze vor. Vor einiger Zeit bereits hat er auf eine zahlreiche Klasse chemischer Verbindungen, welche isomer sind mit den Natronsalzen der fetten Säuren, aufmerksam gemacht. Die Verbindung, erhalten durch Einwirkung von Essigäther auf Natriumäthylat, gehört in diese Klasse; ihre empirische Formel ist durch $\text{C}_4\text{H}_7\text{NaO}_2$ ausgedrückt, — sie ist isomer mit dem buttersauren Natron. Dass dieselbe in ihren Reactionen verschieden vom buttersauren Natron ist, hat Wanklyn schon früher gezeigt, und aus der Constitution dieses und einiger anderer Natriumsalze den Schluss gezogen, dass dieses Metall als dreiwertig angesehen werden müsse. In seiner hier erwähnten Mittheilung ist Dr. Wanklyn noch weiter gegangen. Er denkt, dass die meisten der gewöhnlichen Formeln der Metallverbindungen zu ändern seien. Die Metallsalze werden in Zukunft nicht auf den Typus des Wassers, sondern auf den des Ammoniaks zu beziehen sein, und in jenem Falle würden dann die Metallsalze und die correspondirenden Säuren durch radical verschiedene Formeln ausgedrückt werden müssen. Die experimentellen Unterschiede zwischen Salzen und deren entsprechenden Säuren würden in der neuen Theorie als nothwendige Folgen der constitutionellen Verschiedenheit erscheinen. Die Thonerdesalze werden gewöhnlich als den Wasserstoffsalzen nahe stehend betrachtet. Die fundamentale Verschiedenheit zwischen einem Aluminiumsalze und der correspondirenden Säure wird nun aber von Wanklyn in den folgenden zwei Beispielen angedeutet. Salpetersaure Thonerde löst chrom-

saures Silberoxyd nicht auf, wie Salpetersäure (salpetersaures Wasserstoffoxyd) es thut; eine Mischung von salpetersaurer mit salzsaurer Thonerde in wässriger Lösung kann gekocht werden, ohne das Chlor frei gemacht würde.

Unter die Institutionen der British Association gehört auch das Abhalten von Abendvorlesungen, zu welchen sich die Mitglieder aller Sectionen einfanden. Einer der Vorträge auf dem heurigen Meeting war von Prof. Abel über die in der Praxis benutzten explosiven Körper. Der interessante Vortrag, erläutert durch schöne Experimente, enthielt die Geschichte der Erfindung und Verbesserung der Schiessbaumwolle, an welcher Verbesserung die Arbeiten des Vortragenden nicht geringen Antheil hatten. Die Schiessbaumwolle wurde 1846 von Schönbein entdeckt, doch verhinderte ihre unsichere Stabilität jede practische Anwendung. Nach dem Entdecker hat sich vorzugsweise v. Lenk viel mit der Verbesserung der Schiessbaumwolle beschäftigt; er fand, daß die Stabilität der Wolle ganz und gar auf gutem Auswaschen nach der Behandlung mit Säure beruhe. Die englische Regierung verschaffte sich volle Beschreibung dieser Methode und ernannte 1864 eine Commission dieselbe zu untersuchen. Der chemische Theil der Untersuchung fiel Hrn. Abel zu. Nach vierjähriger Thätigkeit konnte die Commission berichten, dass die nach v. Lenk's System fabricirte Schiessbaumwolle vollkommen stabil sei; vorausgesetzt, dass die verschiedenen Manipulationen, zumal das Waschen, sorgfältig ausgeführt worden sind. Muster von der 1868 dargestellten Schiessbaumwolle wurden in einer vor Kurzem angestellten Probe vollkommen unverändert gefunden. Allein v. Lenk's Methode war zu langwierig und auch zu kostspielig; Abel's Vorschlag, die Baumwolle vor ihrer Verarbeitung zu Brei zu machen, hat beiden Uebelständen abgeholfen. Das frühere System gestattete die Verwendung von ausschliesslich bester langfaseriger Rohwolle, welche einem längern, vorläufigen Reinigungsprozess unterworfen werden musste, um Saamen und andere nicht aus reiner Cellulose bestehenden Stoffe zu entfernen; das Waschen selbst dauerte auch sehr lange. In Abel's Bereitungsart sind die schlechtesten Baumwollsorten, Spinnereiabfälle u. s. w. benutzbar, — ja die letztern sind vorzuziehen, weil aus ihnen alle fremdartigen Stoffe schon durch die verschiedenen Fabrik-Operationen entfernt worden sind; das Auswaschen der zu Brei reducirten Wolle ist bedeutend schneller zu Wege gebracht als das des Rohmaterials in Fasern. Der ganze Darstellungsprozess ist folgender: Die Baumwolle wird für einige Minuten in ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure getaucht, sonach zwei bis dreimal mit Wasser gespült, dann in Centrifugalmaschinen vom Wasser — der enthaltenen Säure halber — befreit, und nun durch Papierbrei bereitende Maschinen zerstampft. Der Brei wird in grossen, warmes Wasser ent-

haltenden Kufen durch Rühren und Schlagen suspendirt erhalten, und das Wasser so oft erneuert als die abfließende Flüssigkeit noch Spuren von Säuren zeigt: das letzte Waschwasser wird ein klein wenig alkalisch gemacht. Dieses Waschen und Schlagen dauert etwa 48 Stunden. Nach Beendigung desselben kann der Brei durch Pressen und Modelliren in irgend welche gewünschte Form gebracht werden. Bei allen Operationen ist die Schiessbaumwolle feucht, somit unentzündbar. Selbst nach dem Pressen enthält sie noch 20 pCt. Wasser und kann deshalb ohne alle Gefahr derb gehandhabt werden, — durch Circularsagen in Stücke geschnitten, mit rothglühendem Eisen durchbohrt werden u. s. w. In diesem feuchten Zustande kann die Wolle in wasserdichten Gefässen (Kautschuk-Säcken etwa) für irgend lange Zeit wohl erhalten werden. Das der Anwendung vorausgehende Trocknen kann auf heissen Platten in freier Luft ausgeführt werden. Die Eigenschaften der in obiger Weise dargestellten Schiessbaumwolle sind merkwürdig. Wenn sie mit einer Flamme angezündet wird, so brennt sie ruhig ab, ohne zu explodiren; feuert man auf ein Stück comprimirt Wolle, so geht die Kugel durch, ohne weitere Wirkung als eben ein Loch gemacht zu haben. Ja, die Schwierigkeit, die explosive Kraft der Wolle hervorzurufen, schien so gross, dass man diesen Umstand gegen ihre Anwendbarkeit anstatt Pulvers citirte. Um die Wolle zu explodiren, war es nöthig, selbe in starke Behältnisse, wie etwa Granaten, zu pressen. Allein die Entdeckung Nobel's, dass die explosive Kraft des Nitroglycerins voll entwickelt werde durch einen detonirenden Körper, veranlasste ähnliche Versuche mit Schiessbaumwolle anzustellen und führte zu gleich guten Erfolgen. Die vielen in dieser Richtung gemachten Experimente haben einige auffallende Erscheinungen gezeigt. Es fand sich unter Anderem, dass eine gewisse Menge von Schiessbaumwolle, welche durch 0,32 Grm. Knallquecksilber detonirt wurde, durch etwa 20 Grm. Nitroglycerin nicht dazu gebracht werden konnte, — und doch ist das explosive Vermögen der beiden Detonanten so ziemlich ein gleiches. Was die Wirksamkeit der Schiessbaumwolle betrifft, so geht aus den von Hrn. Abel angeführten, zahlreichen Beispielen hervor, dass, wo es sich um rasche Zerstörung von Baulichkeiten, Brücken und dergleichen handelt, die Anwendung der Schiessbaumwolle jener des Pulvers oder des Nitroglycerins entschieden vorzuziehen sei.

Hiermit haben Sie Alles, was von dem auf der heurigen Versammlung Vorgetragenen für Sie Interesse haben möchte, in — leider zu schlenderhafter — Weise beschrieben. Allein ich darf diesen Bericht, wie vorschriftswidrig lang derselbe auch schon sei, nicht schliessen, ohne zweier Ausflüge zu gedenken, die für uns Chemiker sehr lehr- und auch genussreich waren. Der eine derselben war nach

der grossen Paraffin-Fabrik in Addiewell. Ein durch die Directoren der Actien-Gesellschaft den Eingeladenen zur Verfügung gestellter Schnellzug brachte uns am Morgen nach den halbwegs zwischen Edinburg und Glasgow gelegenen Werken. Dasselbst angelangt wurden wir von Hrn. Young, dem Gründer der Fabrik, und Dr. Lyon Playfair, einem der Directoren, begrüsst und sogleich zur Inspection des ausgedehnten Etablissements geführt. Die aus der Fabrik hervorgehenden Producte sind: ein leichtes Oel (für Beleuchtung gebraucht), ein schweres Schmieröl, und festes Paraffin. Das diese Artikel liefernde Rohmaterial ist ein bituminöser Schiefer, im Englischen kurzweg „Shale“ genannt. Es wird ziemlich fein gepulvert und gelangt durch sich selbst-regulirende Oeffnungen in die vertical gestellten, vollständig eingemauerten, cylindrischen Retorten, von denen mehrere von einem gemeinschaftlichen Feuerherde erhitzt werden. Das hier erhaltene rohe Oel wird mit Schwefelsäure oder mit Aetznatron behandelt und wieder destillirt; das dabei gewonnene leichte, brennbare Oel wird abermaliger Raffinirung unterworfen und das Product dieser Operation als sogenanntes Paraffinöl in den Handel gebracht. Das schwere Oel der zweiten Destillation wird zu Schmierölen und zu Paraffin verarbeitet; es geschieht dies durch abwechselnde Behandlungen mit Schwefelsäure und Aetznatron, und Destilliren. Die in der Rohdestillation gewonnenen Gase werden zur Feuerung und Beleuchtung in der Fabrik selbst verwendet. Die gleichfalls beim ersten Erhitzen erhaltenen ammoniakalischen Wässer liefern bedeutende Quantitäten schwefelsauren Ammoniaks. Die Zahl der Retorten ist 354, in welchen wöchentlich über 3000 Tonnen Rohmaterials der Destillation unterworfen worden. Jede Tonne liefert 38 bis 40 Gallonen rohen Oeles und 3500 Cubikfuss Gas, und erfordert zur Ausführung der Destillation bloss $2\frac{1}{2}$ Ctr. Kohle. Es werden somit, wenn alle Retorten beschickt sind, etwa 120000 Gallonen Rohöl wöchentlich erzeugt, und hieraus 50000 bis 60000 G. leichtes, brennbares Oel, etwa 120 Tonnen vollkommen reines Paraffin und eine nach Umständen wechselnde Menge Schmieröl abgeschieden.

Ein mit wahrhaft fürstlicher Pracht servirtes Luncheon bildete den Schluss unserer interessanten Visite. Der Banquetsaal war einer der Waarenräume, angemessen decorirt und — was am überraschendsten war — frei von allen Gerüchen der in unserer nächsten Nähe befindlichen Kohlenwasserstoffe. Viel Heiterkeit ward erregt durch die flüsternd gemachte Mittheilung, dass all die uns ergötzenden Tafelherrlichkeiten aus dem Fabriklaboratorium, das für die Gelegenheit in eine Küche verwandelt worden, hervorgegangen waren. Natürlich gab es bei diesem, wie bei jedem andern Festmahle in England, Toaste und Reden, und bei dieser Gelegenheit liess Dr. Playfair laut werden, dass das jährliche Brutto-Einkommen der Gesellschaft nahezu 400000

L. St. betrage. Die Unternehmung begann vor mehreren Jahren in einem ganz kleinen Maasstabe; heute bedecken die Fabriksbaulichkeiten, Waarenhäuser u. s. w. 5 Acres Grundes, und es sind in denselben 1500 Arbeiter beschäftigt.

Der andere Ausflug der Chemiker galt den, in Discussionen über die Verwendung der Cloakenstoffe so oft angeführten, Craigentiny Wiesen. Auf diesem, an der Ostseite Edinburgs bis an die See hinab sich erstreckenden Terrain ist das System der Berieselung mit Cloakenflüssigkeit seit sehr langer Zeit schon geübt worden. Manche Theile sind, nach der vor einer Parlaments-Commission gemachten Aussage des Eigenthümers, für die letzten 200 Jahre unter solcher Berieselung gewesen. Die Vertheilung des direct aus den Canälen-Edinburgs kommenden Wassers auf die Felder geschieht mittelst offener Rinnen, welche mit zahlreichen Schleusen versehen sind, um den Zufluss beliebig regeln zu können. Die Canalflüssigkeit in den Rinnen erscheint trübe und schäumig, nicht unähnlich schmutzigem Seifenwasser, aber sie verbreitet kaum wahrnehmbaren üblen Geruch; wenigstens war dies so zur Zeit des Besuches der Chemiker, trotz des ziemlich heissen Wetters, — mehrere Tage später, als ich auf der entlang der Wiesen sich erstreckenden Landstrasse einen Spaziergang machte, war die Luft mit starken Cloakengerüchen erfüllt, obgleich ein ziemlich kühler Wind bliess. Nachdem der Inhalt der Rinnen über die Felder geflossen, erscheint das Wasser ziemlich klar und geruchlos. Der hohe, dichte Graswuchs der Wiesen muss wohl selbst auf die Gegner des Berieselungs-Systems einen günstigen Eindruck gemacht haben. Es werden jährlich drei, manchmal vier Ernten eingebracht, welche zusammen im Durchschnitte 35 Tonnen Gräser per Acre betragen. Den überraschendsten Anblick boten aber die See-Wiesen, so benannt, weil dieselben vor wenigen Jahren noch eben nichts weiter als aller Vegetation baare Dünen waren. Jetzt deckt der üppigste Graswuchs diese Flächen. Dass der Werth der unter Irrigation befindlichen Grundstücke enorm gestiegen ist, lässt sich leicht begreifen. Ein Terrain, das früher für 2 bis 6 L. St. jährlicher Rente per Acre verpachtet wurde, bringt jetzt per Acre 30 bis 40 L. St. ein, und der vormals werthlose Seesand-Boden ergiebt seinem Besitzer 15 bis 20 L. St. jährlich für den Acre. Es ist nicht leicht zu verstehen, wie gegenüber solchen glänzenden Beispielen das System der directen Berieselung hier zu Lande so wenig Anwendung noch gefunden.

Mein Bericht über das diesjährige ungewöhnlich interessante Meeting ist zu Ende. Ueber den Werth der Mittheilungen in der chemischen Section brauche ich wohl kein Resumé zu geben, — Fachmänner werden ohne Schwierigkeit hierüber urtheilen können. Ich hätte vielleicht eines und das andere der Memoiren oder Notizen, als zu wenig beachtungswürdig, unerwähnt lassen sollen, allein ich wollte

einmal das Thun und Lassen auf der chemischen Section der British Association so naturgetreu wie möglich skizziren.

Wie schon erwähnt, trug zum Wohlgelingen des Ganzen der Charakter der Stadt und seiner Bewohner sehr viel bei; unter den letztern zeichneten sich natürlich die Würdenträger und Professoren auf's Vortheilhafteste aus. Die chemische Section ist ganz besonders Hrn. Professor Crum Brown verpflichtet für die ausserordentliche Zuverlässigkeit, mit der er den mindesten Wünschen der Einzelnen begegnete.

Ziemlich schwer fiel der Abschied vom schönen Edinburg, von dem wir die angenehmsten Eindrücke mit fortgenommen haben.

260. R. Gerstl, aus London 18. November.

Die Chemische Gesellschaft hat mit der am 2. d. M. stattgehabten Versammlung die neue Session begonnen. Die folgenden Mittheilungen kamen zum Vortrage:

„Bestimmung des Fluors“ von A. Liversidge. Das zu untersuchende Fluorid wird in Gegenwart von Kieselsäure durch Schwefelsäure zersetzt, das gebildete Kieselfluor in Ammoniaklösung geleitet, hierin gewogen und aus den gefundenen Zahlen das Fluor berechnet. Die Zersetzung des zu bestimmenden Körpers geschieht in einer Platinretorte, welche anfänglich auf 100° (im Wasserbade), nachher auf 160° erhitzt wird. Die Ammoniaklösung wird in einer Platinschale langsam eingedampft, bis die gelatinöse Kieselsäure vollständig in Lösung übergeht, wonach dieselbe dann durch Chlorkalium als Kieselfluorkalium niedergeschlagen werden kann.

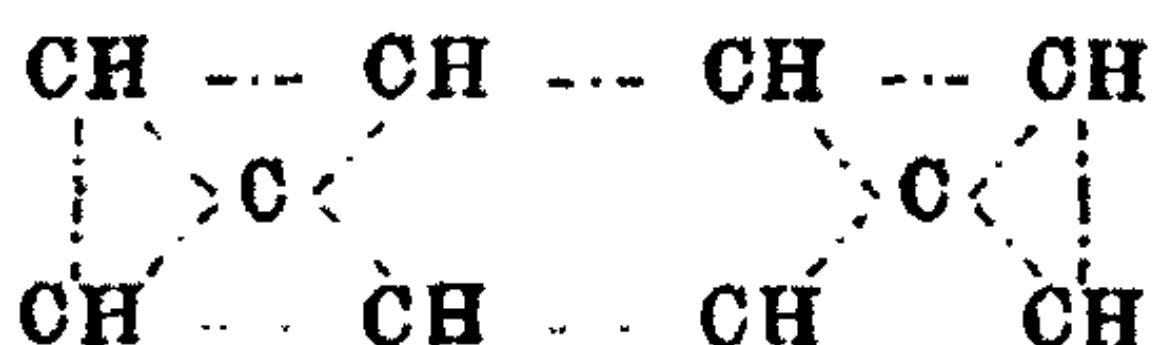
„Ueber Anthraflavinsäure“ von W. H. Perkin. Vor einiger Zeit hat Schunk die Anthraflavinsäure^{*)}, einen das künstliche Alizarin begleitenden, gelben, krystallinischen Körper isolirt und selbem die Formel $C_{15}H_{10}O_4$ zugeschrieben. Liebermann, in seinem Aufsatze über die Nebenprodukte der Alizarin-Fabrikation, hat einen mit der obigen Säure identischen Körper beschrieben, demselben aber die Formel $C_{14}H_8O_3$ zugewiesen und es als Monoxyanthrachinon angesehen. Hr. Perkin hat sich nun reine Anthraflavinsäure aus dem entsprechenden Bariumsalze durch Niederschlagen mit Salzsäure dar-

^{*)} Diese Berichte IV, 359

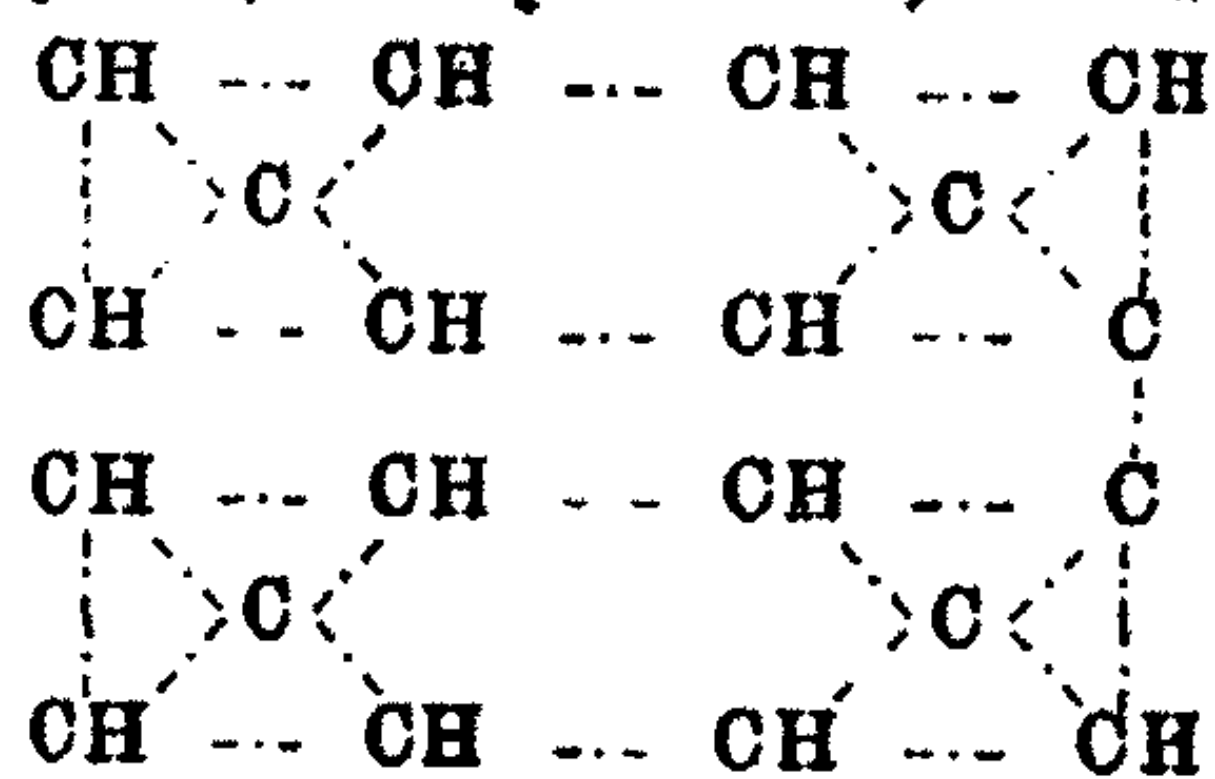
gestellt und erhielt in der Analyse dieselben Zahlen, welche mit denen der Formel $C_{14}H_8O_4$ übereinstimmen. Das Bariumsalz ward erhalten durch Kochen käuflichen Alizarins mit Barytwasser, Niederschlagen der Säure aus der Lösung des Salzes durch Salzsäure, Reinigen der rohen Säure durch Waschen mit Alkohol, Lösen derselben in verdünntem Aetznatron und Versetzen der kochenden Lösung mit Chlorbarium. Der so erhaltene rothbraune, nadelförmige, anthraflavinsäure Baryt wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser ganz rein gewonnen und hat dann die Zusammensetzung $2(C_{14}H_8BaO_4)$, $3H_2O + 10 aq.$; im Vacuo getrocknet verliert es die 10 aq., bei 150° noch weitere zwei H_2O , doch das letzte H_2O geht selbst bei 180° nicht fort. Hr. Perkin betrachtet die Anthraflavinsäure als isomér mit dem Alizarin.

„Ueber Holzdestillation“ von W. Smith. Es war dies eine Beschreibung der wohlbekannten Operationen bei der Destillation des Holzes und der Verarbeitung der in derselben gewonnenen Produkte. Die folgenden Daten dürften mittheilungswürdig sein: 1000 Theile guter alter Eichenstämme geben 377 Theile Kohle, 509 Theile rohe Holzsäure (zusammen mit Holzgeist) von 1.025 zu 1.027 spec. Gew., und 55 Theile Theer.

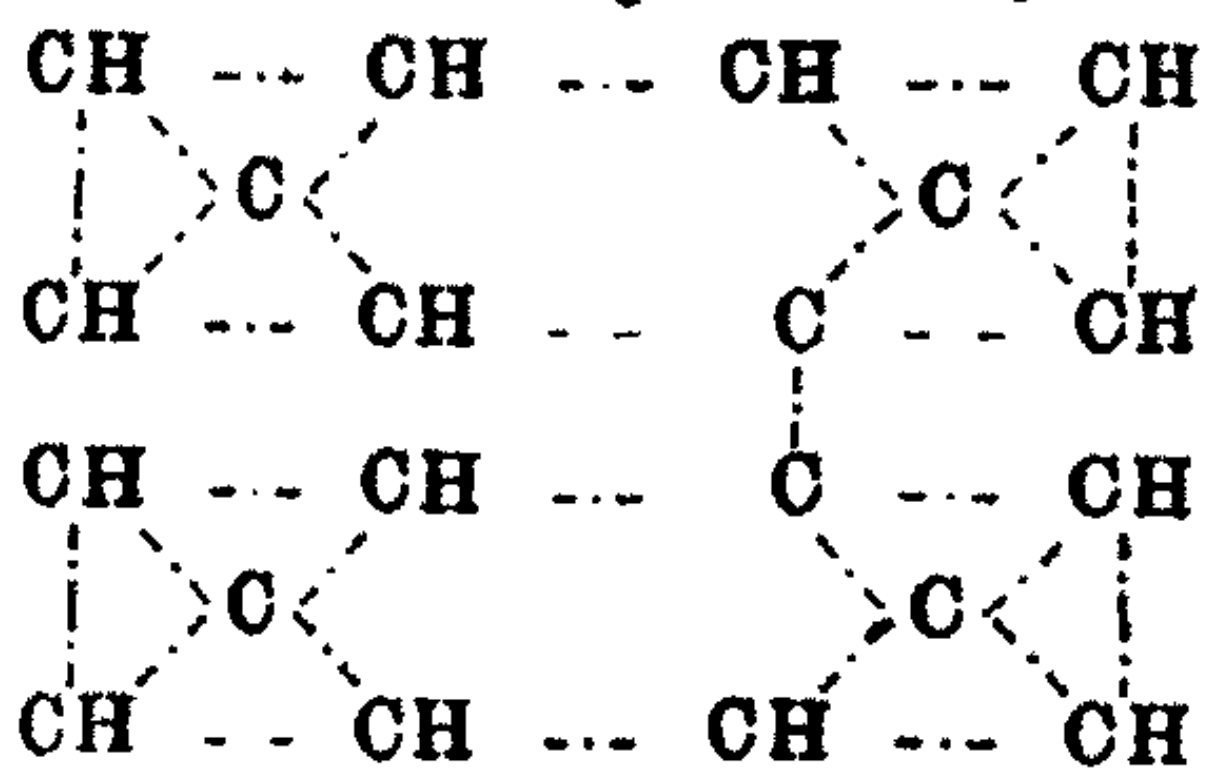
In der Manchester Philos. Soc. machte kürzlich W. Smith Mittheilung über ein Isodinaphtol. Er leitete Naphtalin durch eine nahezu auf Weissgluth erhitzte Röhre, in der Hoffnung, Anthracen zu gewinnen, — $7C_{10}H_8 = 5C_{14}H_{10} + 6H$. Es ward wirklich Wasserstoff frei, aber das Destillat erhielt kein Anthracen, sondern einen Körper, dessen Analyse auf die Formel $C_{20}H_{14}$ weist. Hiermit correspondirte auch die Menge des freigesetzten Wasserstoffs. Die stattgefundenene Reaction muss demnach durch $2C_{10}H_8 = \left. \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{matrix} \right\} + H_2$ ausgedrückt werden. Die Substanz, rein erhalten durch Umkrystallisiren aus Benzol und nachherigem Sublimiren schmilzt bei 204° und siedet bei weit über 360° , doch sublimirt sie unterhalb des Siedepunktes. Sie ist somit nicht Lossen's Dinaphtol, sondern nur ein Isomer desselben, — der Verfasser nennt sie deshalb Isodinaphtol. Während also Berthelot durch Einwirkung von Hitze auf Benzol ein Diphenyl erhielt, das identisch war mit dem von Fittig aus Monobrombenzol gewonnenen, liefert Naphtalin bei ähnlicher Behandlung nicht Lossen's Dinaphtol. Was die Structurverhältnisse betrifft, so mag nach Hrn. Smith, wenn man Naphtalin in dieser Weise darstellt —



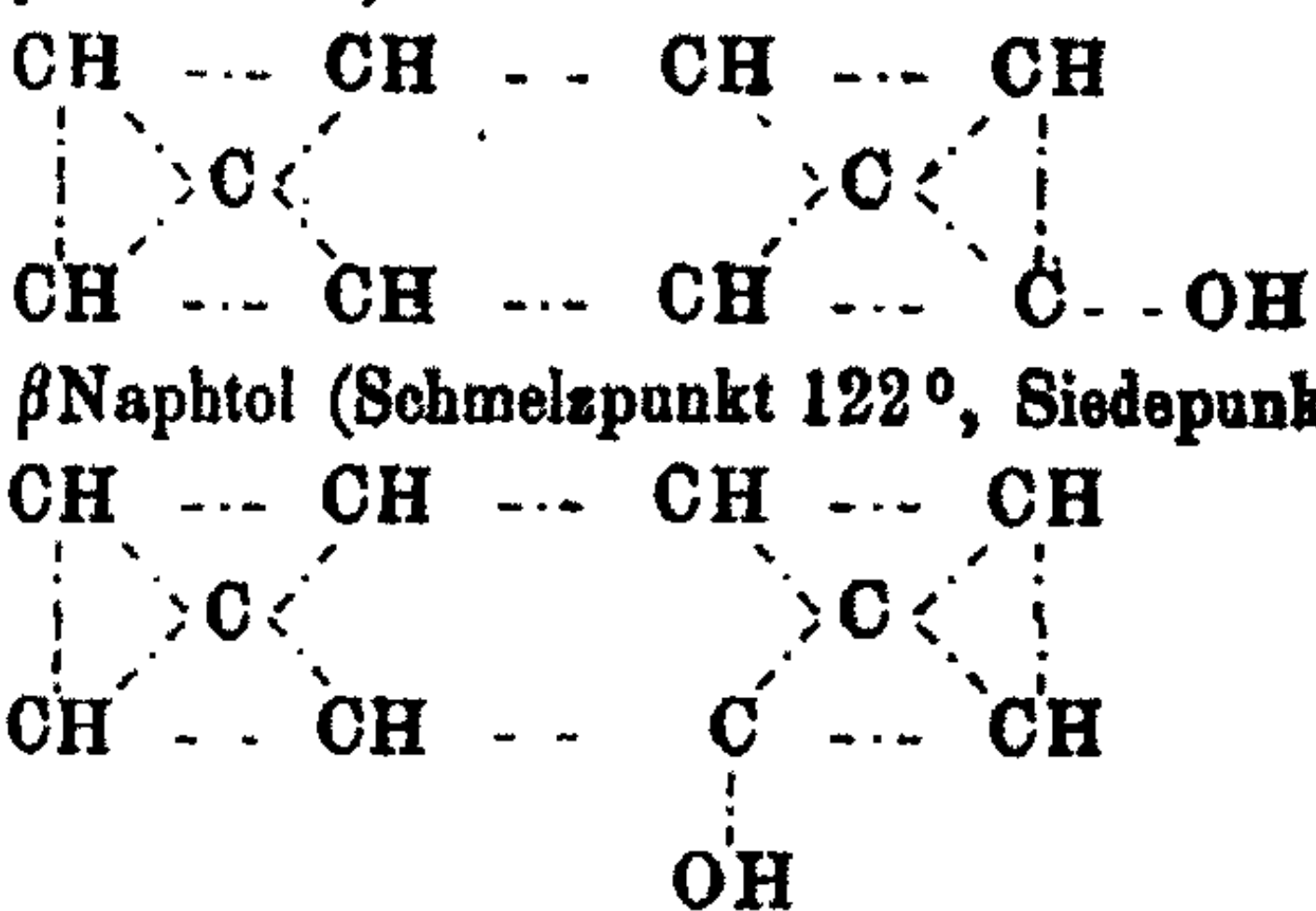
Lossen's α Dinaphtol (Schmelzpunkt 154°) so construiert werden —



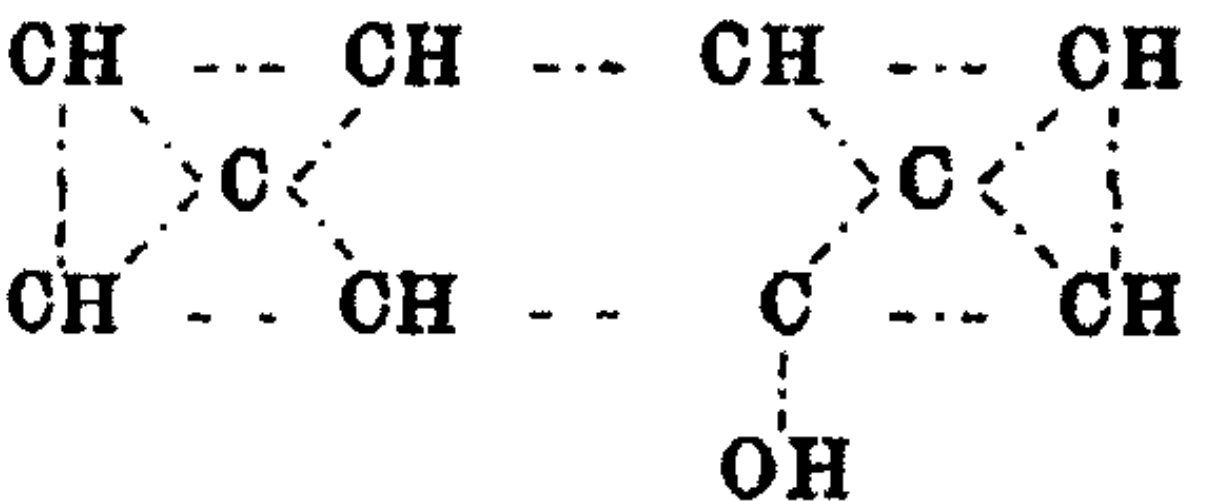
und Smith's β Dinaphtol (Schmelzpunkt 204°) —



In Analogie hiermit setzt er Wichelhaus' α Naphtol (Schmelzpunkt 94° , Siedepunkt 279°) —



und Schäffer's β Naphtol (Schmelzpunkt 122° , Siedepunkt 287°) —



Der Verfasser meint, dass Isodinaphtol sich auch bei niedrigerer Temperatur als der Weissgluth bilde, denn so oft man Naphtalin bis nahe zur Trockne abdestillirt, so findet sich am Boden des Destillirgefässes eine Substanz, deren Dämpfe das Thermometer rasch auf 350° steigen machen.

In den Chem. News veröffentlicht G. J. Snelus eine Reihe höchst interessanter Experimente über die Natur der die Bessemer Flamme nährenden Gase. Er bringt da unter anderm die Thatsache an's Licht, dass während im Anfange der Operation zumeist Kohlensäure mit wenig oder gar keinem Kohlenoxyd auftritt, gegen das Ende nur Kohlenoxyd mit höchstens einiger Spur von Kohlensäure gefunden wird. Woher kommt es, dass die Kohle unter scheinbar denselben Verhältnissen das eine Mal doppelt so viel Sauerstoff aufnimmt als das andere Mal? Hr. Snelus bezieht diese Verschieden-

heit in der chemischen Reaction des Kohlenstoffs auf Verschiedenheit in der Temperatur, — am Anfange der Operation des Bessemer Processes dürfte die Temperatur im „Converter“ blos die der Gelbgluth sein, gegen das Ende herrscht unzweifelhaft eine hohe Weissgluthhitze. Aus dieser Anschauung ginge dann hervor, dass unter den im Verlaufe des Bessemer Processes bestehenden Umständen Kohlenoxyd beständiger in der höheren Temperatur, Kohlensäure in der niedrigeren sei.

Prof. Church theilt, gleichfalls im obengenannten Journale, die Analyse eines in Cornwall vorfindlichen Minerals mit. Es enthält:

CuO	66.61
P ₂ O ₅	24.51
H ₂ O	8.88
	<hr/>
	100.00

Es ist somit Breithaupt's Eblit, Dana's Pseudomalachit, Var. A. Die analytischen Zahlen führen zur Formel $5\text{CuO P}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$, welche auch $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 2\text{CuH}_2\text{O}_2 + \text{aq}$ geschrieben werden mag, wo dann dieses Mineral denselben Platz unter den Phosphaten besitzt, wie Cornwallit unter den Arseniaten.

261. Specifications von Patenten für Grossbritannien und Irland.

292. C. W. Siemens, London. „Darstellung von Gussstahl.“

Datirt 2. Februar 1871.

Das nach einem, in einem frühern Patente beschriebenen Verfahren reducirte Eisen wird mit gewöhnlichem Gusseisen so zusammengeschmolzen, dass letzteres das erstere umhüllt. Die so gewonnenen Klumpen werden in geeigneten Oefen, deren Boden mit feinem, weissen Kieselsande oder mit reiner Thonerde bedeckt ist, umgeschmolzen und mit ein bis drei Zehntel pCt. Mangan versetzt, um das resultirende Material schmiedbar zu machen.

297. P. Shervin, Exmouth, und I. M. Staunton, Dartmouth.

„Behandlung von Cloakenstoffen. Datirt 3. Februar 1871.

Durch eine specielle mechanische Vorrichtung wird der Schlamm von allen fremden Stoffen, wie Flaschen, Glasscherben u. s. w. befreit, nachher mit Carbonsäure, oder übermangansaurem Kali, oder Chlorcalcium u. s. w. vermengt, und sodann durch ein aus Kiesel, Sand und Holzkohle zusammen geschichtetes Filter geleitet. Der hier zurückbleibende, dicke Schlamm wird mit Kohle, Lehm u. s. w. vermengt und in Kuchen geformt. Die filtrirte Flüssigkeit, die noch immer

reich an werthvollen Düngstoffen, wird in hochgelegene Reservoirs gepumpt und von da auf die Felder fließen gelassen.

364. E. M^c. Conville, Manchester. „Fabrikation von Schwefelsäure.“
Datirt 14. Februar 1871.

Der Schwefel und die Salpetersäure werden in luftdichten Gefässen gebrannt und die erforderliche atmosphärische Luft wird durch Pumpen, Turbinen oder sonst geeignete mechanische Vorrichtungen eingeführt. Diese Methode beugt dem Entweichen der schädlichen Gase in die Luft vor.

446. W. E. Gedge, London. (Für J. Trottier, Hennebont, Frankreich). „Wiedergewinnung von Zinn.“
Datirt 21. Februar 1871.

Es bezieht sich dies auf das Abscheiden des Zinns aus den Abfällen verzinnter Metalle. Die Abfälle werden mit Salzsäure bis zur völligen Auflösung des Zinns behandelt, und aus der decantirten Lösung wird das Zinn durch ein leicht oxydirbares Metall wie Zink, Eisen u. s. w. in Pulverform niedergeschlagen.

470. T. J. Smith, London. (Für C. M. Tessié du Motay, Paris.)
„Gewinnung von Chlor.“ Datirt 22. Februar 1871.

Das Chlor wird in der üblichen Weise durch Erhitzen von Manganhyperoxyd mit Salzsäure erzeugt, — $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2$. Sodann wird das Manganchlorid in einer Retorte zur Rothgluth erhitzt und durch dasselbe Sauerstoff, oder auch nur atmosphärische Luft geleitet, wodurch wieder Chlor und Manganhyperoxyd gewonnen werden, — $2\text{MnCl}_2 + \text{O}_2 = 2\text{MnO}_2 + \text{Cl}_2$.

Durch gleichzeitiges Einleiten von Luft und Salzsäuregas in bis zur Rothgluth erhitztes Manganhyperoxyd kann eine continuirliche Erzeugung von Chlor geschaffen werden.

491. T. J. Smith, London. (Für C. M. Tessié du Motay, Paris.)
„Nitrification von Ammoniak.“ Datirt 24. Februar 1871.

Der Prozess findet in zwei Stadien statt. Im ersten werden Nitrate, Nitrite, freie Salpetersäure erzeugt durch Einführen von Sauerstoff und Ammoniakgas in bis auf 350°—550° erhitze Bleisalze der Mangan-, Uebermangan- und Bichromsäure. Im zweiten wird über die gebildeten Nitrate bei Rothglühhitze ein Gemenge von Wasserdampf und Luft geleitet, wodurch Salpetersäure frei gesetzt, und die Bleisalze regenerirt werden.

507. I. M. Douglas, London. „Behandlung von Talg, Seife u. s. w.“
Datirt 25. Februar 1871.

Um Oel aus Pflanzenstoffen oder aus Mineralien zu gewinnen,

um Talg zu schmelzen, Seife zu kochen, und für ähnliche Operationen wird heisse Luft in die Materialien eingeleitet, anstatt die Wärme, wie üblich, von aussen wirken zu lassen.

537. T. T. P. B. Warren, Mitcham (England). „Behandlung von Kautschuk.“ Datirt 28. Februar 1871.

Das Patent hat Bezug auf das Dauerhaftmachen des für electriche Isolirung benützten Kautschuk. Es wird statt Schwefels Chlor, oder auch Brom oder Jod hinzu genommen, und statt der für das Kautschuk schädlichen Lösungsmittel wird Wasser, oder Weingeist, oder eine Mischung beider angewendet.

556. J. Ban .ehr, London, und H. Matthews, London. „Gasfabrikation.“ Datirt 2. März 1871.

Um ein von Schwefel und Schwefelverbindungen freies Leuchtgas zu erzeugen, wird die zu verwendende Kohle klein gestampft und nun von Pyriten und andern Unreinigkeiten gesäubert.

598. C. J. L. Leffler, Scheffield. „Darstellung von Spiegeleisen.“ Datirt 6. März 1871.

Geschmolzenes Gusseisen wird durch eine Mischung von Mangan, Eisenerz und Kohle (organische) fliessen gelassen.

656. H. Gerken, London. „Zucker — Raffination.“ Datirt 11. März 1871.

Der Rohzucker wird, bevor man ihn dem Raffinierungsprozesse unterwirft, von der in ihm enthaltenen Melasse befreit. Dies geschieht durch Vermengen des Rohmaterials mit Syrup (50° B.), Bringen der Mischung in offene Pfannen mit doppelten Böden, von denen der eine feingelöchert, und Auspumpen der zwischen den Böden befindlichen Luft. Die Melasse sammelt sich dann im untern Raume an und lässt den festen Zucker auf dem Drahtboden zurück.

701. J. Scharr, Stuttgart. „Flüssige Seife.“ Datirt 16. März 1871.

12 Centner Wasser werden mit 4 Pfunden Stärke gekocht, in selbes nachher Leinsaamen, Salmiak, Rohsoda, Pottasche, Harz, Terpentin, Borax und Ammoniaklösung gethan, und diese Mischung wird zu 1 Tonne Seife zugefügt.

703. S. J. Hennis, Liverpool. „Anstreicher-Farbe.“ Datirt 16. März 1871.

Eine Mischung von fein gepulvertem Kies und weisser Thonerde, als Ersatz für Bleiweiss, bildet einen guten Grundstoff für verschiedene Farben.

723. J. Wright, London. „Asphalt.“

Datirt 17. März 1871.

Theer, Petroleum, oder ähnliche Stoffe werden mit kalkigem Lehm vermengt und der Destillation unterworfen. Der in den Gefässen bleibende Rückstand giebt ein gutes Material für Strassenpflasterung etc.

745. H. Pout, Yalding (England). (Für J. G. Rolls, Port Natal, Südafrika.) „Ueberzug für Holz, Metall u. s. w.“

Datirt 20. März 1871.

Das für obige Zwecke benützte neue Material ist der giftige Saft der Euphorbien, vermengt mit Farben.

757. C. Hiley, Manchester. „Gewinnung des Farbstoffes aus dem Krapp.“ Datirt 21. März 1871.

Die gepulverte Wurzel wird mit Ammoniaklösung behandelt, — die klare Lösung verdampft, hinterlässt Färberröthe.

785. T. Rowan, Glasgow. „Gewinnung des Schwefels aus Alkali-rückständen.“ Datirt 22. März 1871.

Die Rückstände, Abfälle u. s. w. in der Alkalifabrikation werden mit Salzsäure behandelt, der entstehende Schwefelwasserstoff in Lösungen geeigneter Metallsalze geleitet und die so gewonnenen Schwefel-metalle geröstet zur Erzeugung von schwefliger Säure.

845. A. A. Croll, London. „Gewinnung von Ammonsalzen aus ammoniakalischen Flüssigkeiten.“ Datirt 29. März 1871.

Das in sonst unreinen Flüssigkeiten enthaltene Ammoniak wird durch einen Strom durchstreichender heisser Luft oder überhitzten Dampfes in Schwefelsäure oder irgend eine gewünschte Säure geleitet.

853. E. Koenigs, Westhofen, Westphalen. „Behandlung von Pyriten.“ Datirt 30. März 1871.

Eisenkies, Kochsalz und Eisenoxyd wurden, nachdem sie zu grobem Pulver zerstoßen worden, mit ein wenig Wasser zu Ziegeln geformt und diese, nach Trocknen, in Flammenöfen erhitzt. Natürlich müssen die Ziegel so gestellt sein, dass Dampf und Gase frei durch selbe durchstreichen können. Schwefelsaures Natron ist eines der Producte dieser Operation.

861. W. C. Westerton, London. „Desinfectionsflüssigkeit.“ Datirt 31. März 1871.

Die üblichen Agentien, Carbol- und Essigsäure, werden mit Aether, Alkohol oder sonst einem flüchtigen Körper vermischt. Dies soll die Desinfectanten in der Luft verbreiten und so zymotischen Krankheiten vorbeugen.

866. J. H. Johnson, London. (Für C. M. Nes, York, Ver. Staaten.)
„Eisen- und Stahlbereitung.“ Datirt 31. März 1871.

Die verbesserte Methode besteht im Zusetzen von Silicium, zu welchem Zwecke ein in Pennsylvania vorkommendes siliciumhaltiges Magneteisenerz verwendet wird. Ein anderer Theil der Patent-Specification beschreibt die Wiederaufarbeitung alten Bessemer-Stahles unter Zusatz titanhaltiger Eisenerze.

873. C. D. Abel, London. (Für K. Kraut, Hannover.)
„Reinigung von Glycerin.“ Datirt 1. April 1871.

Die Reinigung wird durch Krystallisiren des Glycerins, welches bekanntlich bei schon 6° C. stattfindet, bewerkstelligt.

890. A. Ott, New-York. „Wiedergewinnung von Zinn.“
Datirt den 4. April 1871.

Abfälle verzinnten Eisens u. s. w. werden unter Mitwirkung mechanischer Kraft in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Aetzalkalien versetzt.

Nekrolog.

Georg Cajetan von Kaiser.

Georg Cajetan Kaiser ward am 5. Januar 1803 zu Kelheim geboren, woselbst sein Vater Brauverwaltungs-Beamter war. Nach dem ersten Elementarunterricht, welchen er in der Schule seiner Vaterstadt erhalten hatte, bezog er das Gymnasium zu Regensburg, musste aber aus pekuniären Rücksichten schon nach anderthalb Jahren die mit Erfolg begonnenen Gymnasialstudien unterbrechen. Kaiser's Jugend fällt in die Theuerungsjahre von 1816 und 1817; hieraus erklärt es sich, dass er selbst in einer früheren Aufschreibung einzelner Lebensnotizen seine Jugendzeit als eine „angestrengt und bitter durchlebte“ bezeichnet. Er wandte sich der Pharmacie zu in der Hoffnung, dass es ihm auf diesem Wege in der Folge noch möglich werde, seine so ungerne verlassenen Studien wieder aufnehmen zu können. Die Lehrzeit verbrachte er in Kelheim und trat hierauf (1818) als Gehülfe in die Daubert'sche Apotheke zu Regensburg, dann in die Gerichtsapotheke zu Abensberg ein. Im Wintersemester 1819 bezog er die Universität Landshut und bestand nach 2 Jahren die vorgeschriebene Prüfung als praktischer Apotheker vor dem damaligen Medicinalcomité in München mit der Note „insignis.“ Bald darauf sollte der Wende-

punkt seines Lebens eintreten; er hatte in der Viktorini'schen Apotheke zu Passau eine Provisorstelle angenommen und hier scheint sich ihm eine Aussicht auf den sicheren Erwerb einer Apotheke eröffnet zu haben, wodurch er wahrscheinlich für immer als praktischer Pharmaceut gefesselt worden wäre. Aber seinem inueren Triebe folgend wendete er sich frohen Muthes der Wissenschaft zu. Durch einige chemische Untersuchungen, worunter die Analyse der Schwefelquelle zu Höhenstadt zu nennen ist, hatte er die Aufmerksamkeit seiner früheren vielgeehrten Lehrer Fuchs und Buchner auf sich gezogen und so gelang es ihm denn zu seiner grössten Freude als Assistent in das chemische Laboratorium der Universität eintreten zu können. Hier war er nun ganz in seinem Elemente; was er sich so sehnlichst gewünscht, ausschliesslich der chemischen Forschung zu leben, war ihm jetzt zur vielwillkommenen Pflicht geworden. Leider sollte diese mit so vieler Vorliebe ergriffene Thätigkeit alsbald eine sehr schmerzliche Unterbrechung finden. Am 25. April 1823 hatte Kaiser das Unglück, während der Vorlesung durch das Springen einer Retorte, welche er in den Hof hinaustragen wollte, mit kochender Schwefelsäure an Gesicht, Brust und Händen auf das Entsetzlichste verbrannt zu werden. In den ersten Wochen schien der Zustand fast hoffnungslos. Eine Vernarbung der tiefen Brandwunden war erst in der zweiten Hälfte des Juli eingetreten. So war Kaiser schon in früher Jugend der Alma mater mit einem ehrenvollen Opfer leiblicher Integrität dienstbar geworden. Die auffallend sichtbaren Spuren der Verletzung hat er mit in's Grab genommen.

Nach vollendeter langwieriger Heilung dachte Kaiser ernstlich an sein künftiges Lebensziel und strebte nach Kräften das Lehramt an. In seiner Stellung als Assistent am chemischen Laboratorium der Universität ergab sich durch die Berufung seines Lehrers Fuchs nach München insofern keine Aenderung, als dessen Nachfolger, der berühmte Buchner, ihm nicht minder ein treuer Lehrer, ein wohlwollender Vorstand geworden, der mit edler Freundeswärme die Wünsche des strebsamen jungen Gelehrten zu fördern bemüht war.

1824 erhielt Kaiser die Erlaubniss, an der Universität Repetitorien über Mineralogie und Chemie halten zu dürfen. Von dieser Zeit an schlief er selten mehr als 3 bis 4 Stunden des Nachts, da er sich neben seinen vielfachen Geschäften noch auf die nachträgliche Absolutorialprüfung des Gymnasiums vorbereitete. Er bestand diese Prüfung (Ostern 1825) am Gymnasium zu Regensburg zur Zufriedenheit und nun erst konnte er die definitive Inscription an der philosophischen Fakultät der Universität Landshut erhalten. Nach zweijährigen philosophischen Studien bewarb er sich um den Doktorgrad und erhielt denselben von der Universität Erlangen nach glücklich bestandnem Examen pro gradu. Seine Dissertation „*De analysi*

aquarum“ scheint leider nicht gedruckt worden zu sein. Es folgte alsbald seine Ernennung zum Professor am Lyceum in Landshut (1827) und zwar für die Fächer der Naturgeschichte, Chemie, Technologie und Landwirthschaft. Hierzu kam noch (1829) die Uebertragung des Lehramtes der Naturgeschichte, Physik, Chemie, Pharmacie, Arzneiwaarenkunde und Arzneimittellehre an der chirurgischen Schule zu Landshut. Wie man sieht, war der Umfang, welchen Kaiser's Lehrthätigkeit zu bewältigen hatte, kein geringer und es begreift sich kaum, wie die Kraft des einen Mannes zur glücklichen Beherrschung so vieler verschiedener Fächer ausreichen konnte.

1834 an die polytechnische Schule nach München berufen, fand er sogleich eine ähnliche Geschäftsüberbürdung vor; ausser dem Lehrfache der Chemie im weitesten Sinne des Wortes an der polytechnischen Schule waren ihm die chemischen Vorträge an der höheren Handwerksfeiertagsschule, ebenso an der Kreis-Landwirthschafts- und Gewerbeschule übertragen.

Schon in dem ersten Jahre seiner Berufung nach München war er zum Ausschussmitgliede des polytechnischen Vereins, zum Redacteur des Kunst- und Gewerbeblattes, in der Folge (1837) auch zum Secretär des polytechnischen Vereins gewählt worden. Als Mitglied des Kreismedicinalausschusses, zahlreicher Prüfungs- und Ausstellungscommissionen u. s. w. hat er in anerkannt vortrefflichen Gutachten seine Kenntnisse dem Staate nutzbar gemacht. Auch nur ein Ueberblick dessen, was er in diesen Aemtern gewollt, erstrebt und ausgerichtet, würde allzu weitläufige Erörterungen der Umstände, unter welchen er zu wirken hatte, erfordern und ausserdem den hier gestatteten Raum weit überschreiten. Durch seine Ernennung zum Ehrenprofessor (1849) und seine endliche Beförderung zum ordentlichen Professor (1851) der Technologie an der Universität München war sein Lieblingswunsch erfüllt. So hatte er seine Verhältnisse, die sich allerdings nach manchen Kämpfen günstiger gestaltet, mehr und mehr lieb gewonnen und konnte sich daher nicht entschliessen, einem an ihn ergangenen ehrenvollen Rufe nach Würzburg (1855) Folge zu leisten. Seine Verdienste fanden in der Verleihung des Verdienstordens vom hl. Michael (1852) und des Verdienstordens der bayer. Krone (1869) gebührende Anerkennung. Durch das Vertrauen seiner Collegen in den Landrath für Oberbayern gewählt (1859 bis 1863) hat er hier sowohl gleichwie als Senator der Universität, zu welcher Stelle ihn dreimal die ehrende Wahl der Collegen berufen, durch seine Kenntnisse und Geschäftstreue Ausgezeichnetes geleistet, wie er denn auch viele Jahre hindurch die Dekanatsgeschäfte der staatswirthschaftlichen Fakultät mit Umsicht und Treue besorgte. Bei der Besichtigung eines Kellers in Haidhausen traf den schon mitunter Leidenden das Unglück (1851), durch einen Sturz von der Malztenne in den Gährkeller den linken Fuss nahe am

Knöchel zu brechen. Die ungewöhnliche Theilnahme des Publikums bei diesem Unfälle zeigte, in wie hohem Maasse Kaiser die Liebe und Verehrung aller Kreise gewonnen hatte. Die Heilung erfolgte glücklich und in verhältnissmässig kurzer Zeit. Bei der Erwähnung des Unglücks in einem seiner Tagebücher findet sich die Bemerkung: „Gott hat noch andere Prüfungen mit mir vor.“

Schon in Landshut (1828) hatte sich Kaiser verhehelicht mit seiner Zeitgenossin Josefine Gierlinger, einzigen Tochter des kgl. Landgerichtsarztes Dr. J. Gierlinger in Kelheim. In dieser treuen Lebensgefährtin und seiner Familie, zwei Söhne und eine Tochter, hat Kaiser sein ganzes irdisches Lebensglück gefunden. Die vielgeliebte Frau ist ihm vorangegangen in die Ewigkeit, nachdem sie nahezu 25 Jahre ihm zur Seite gestanden in frohen und trüben Stunden.

Als ein erfreuliches Zeichen der Anerkennung betrachtete er seine 1868 erfolgte Ernennung zum ordentlichen Professor der angewandten Chemie an dem neuen Polytechnikum.

Nach der flüchtigen äusseren Lebensskizze erübrigt es noch, seiner Bedeutung als Gelehrter und Lehrer in kurzen Worten zu gedenken. Bis zum Jahre 1834, seiner Berufung nach München, waren es ausser kleineren Abhandlungen vorzüglich Uebersetzungen aus dem Holländischen und Französischen, womit er deutsche Journale bereicherte, zu solchen Unternehmungen selbstverständlich durch seine Mittellosigkeit hingedrängt. Sein Grundriss der Pharmacie (1832) hat in Literaturzei- tungen und Journalen die günstigsten Recensionen erfahren. Mit seiner Stellung als Redacteur des Kunst- und Gewerbeblattes eröffnete sich ein neues Feld literarischer Thätigkeit. Alsbald erfasste er richtigen Blicks die hohe Bedeutung der Bierbrauerei als wichtigen Industriezweig für Bayern. Und es ist ihm gelungen durch Schrift und Wort eine durchaus wissenschaftliche Behandlung des bisher vorwaltend empirisch betriebenen Zweiges der vaterländischen Technik einzuführen. Es würde weit über Zweck und Raum dieser Lebensskizze hinausgehen, wollten wir Kaiser auf dem mit Glück und Umsicht betretenen Wege Schritt für Schritt folgen. Sein Name wird in den Annalen der bayerischen Technik für alle Zeiten mit Ruhm genannt werden. In dankbarer Anerkennung wurde ihm vom Centralverwaltungsausschusse des polytechnischen Vereines (1859) die goldene Vereinsmedaille verliehen. Die Universität Würzburg erfreute ihn (1860) mit dem Ehrendiplom eines Doktors der Staatswissenschaften. Die allmälige Abnahme seiner physischen Kräfte nöthigte ihn zum grossen Bedauern aller Sachverständigen (1868) die Redaction des Kunst- und Gewerbeblattes niederzulegen. Seinen kenntnissreichen Bemühungen hatte die Zeitschrift während einer langen Reihe von Jahren thatsächliche Förderung zu verdanken.

Nicht minder rühmliche Erfolge hat Kaiser auf dem ausgedehn-

ten Gebiete seiner Lehrthätigkeit errungen. Charakteristisch für seine Vorlesungen war vor Allem tiefeingehende Gründlichkeit. Sein ernst gediegener Vortrag zeichnete sich durch eine lichtvolle Klarheit aus, welche den schwierigsten Aufgaben der Darstellung vollkommen gewachsen war. Ein zweiter ebenso gewinnender und fruchtbringender Punkt des Kaiser'schen Unterrichts lag in der Sicherheit und Eleganz des Experimentes. Neben seiner grossen manuellen Fertigkeit war es besonders seine unermüdliche Sorgfalt in den Vorbereitungen zur Vorlesung, welche jede Möglichkeit des Misslingens auch der complicirtesten Versuche ausschloss. In den analytischen Uebungen, welche Kaiser im Laboratorium leitete, war er stets bemüht, dem Praktikanten Gelegenheit zur selbständigen Ausbildung zu gewähren. Die instruktive Form, welche er diesem wichtigen Unterrichtszweige zu geben verstand, hat die öffentliche Anerkennung und den Beifall der bewährtesten Analytiker gefunden.

Neben seinen Vorlesungen über allgemeine Experimentalchemie, analytische Chemie und Technologie gab Kaiser von Zeit zu Zeit einen praktischen Curs für Bierbrauer, welcher von Theilnehmern aus den verschiedensten Gegenden des In- und Auslandes besucht wurde und als der erste Versuch dieser Art, unseres Wissens, verdiente Berühmtheit erlangt hat. Dieselbe bewundernswerthe Thätigkeit, welche Kaiser als Lehrer entwickelte, widmete er auch in Colloquien dem Einzelnen gegenüber. Zu jeder Stunde war er mit grösster Freundlichkeit bereit, auf die verschiedensten Anfragen aus dem reichen Schatze seines Wissens Rath und Auskunft zu ertheilen. Was er in dieser Beziehung denen, die ihm näher und selbst solchen, die ihm ferner standen, gewesen, — das bedarf hier keiner besonderen Auseinandersetzung. Die Erinnerung daran ist in Tausenden von dankbaren Herzen verzeichnet.

Mit dem Jahre 1851 begannen an der Körperconstitution des bis dahin wohlhaltenen Mannes störende Leiden bemerkbar zu werden. Dahin gehören vor Allem die asthmatischen Beschwerden, welche ihm nur zu oft die Erfüllung seiner Berufspflichten als Lehrer erschwerten. Die seltene Energie seines Willens suchte zwar die wachsenden Leiden zu überwinden, aber gerade diese Ueberanstrengung veranlasste eine sichtliche Abnahme seiner Kräfte. Im Wintersemester 1870/71 hielt er zum letztenmale im Universitäts-Hörsale der Technologie seine Vorlesung, nicht ohne grosse Anstrengung, die sich als unleugbare Erschöpfung kund gab. Die Zunahme seiner Leiden, welche sich in der Folge als eine Affektion des Rückenmarkes kennzeichneten, zwang ihn, gegen Ende des Wintersemesters die in der Universität begonnenen Vorlesungen in seiner Wohnung, gleichsam von seinem Krankenbette aus, fortzusetzen. Er sollte den Lehrstuhl nicht mehr betreten! Seit Mitte Juli war er an das Bett gefesselt und nun begann bis zu seiner endlichen Erlösung

eine schwere, bange Zeit. Er ertrug die ihm auferlegten Leiden mit der freudigen Geduld, wie sie einem vom wahren Christenthum erfüllten Gemüthe gewährt wird. Sein katholischer Glaube war der gefeite Platz seines Herzens, an welchem er unter allen Prüfungen sein eigenstes Selbst wiederfand. Obgleich der tödtliche Ausgang der Krankheit schon seit Monaten wohl kaum zweifelhaft sein konnte, liess doch sein regelmässiger Körperbau und die Integrität einzelner wichtiger Organe, wodurch den entsetzlichen Angriffen der tiefgehenden Krankheit Widerstand geleistet worden, ein so nahes Ende nicht besorgen. Nachdem er noch am 24. August mit eigener Hand seinem Sohne beruhigende Nachricht geschrieben, wendete sich sein Zustand plötzlich zum Schlimmsten. Nach einer Schreckensnacht, die namentlich durch Athmungsbeschwerden das letzte Bollwerk gebrochen, trat Ruhe der Erschöpfung ein. Der Strom des edlen Lebens breitete sich noch einmal in einer ruhigen, verklärten Stimmung aus, ehe er sich in das Meer der Ewigkeit ergoss. In der friedlichen Vereinigung mit Gott ging er am 28. August hinüber ohne merklichen Todeskampf. Das Gedächtniss an Cajetan von Kaiser wird wie in der Wissenschaft und Technik, in welcher er die rühmlichsten Erfolge gehabt, so auch in allen Kreisen, welchen er zahlreiche Beweise einer edlen Gesinnung und einer treuen Collegialität gegeben, für alle Zeiten ehrend bewahrt werden.

A. V.

Berichtigungen

- In No. 15 Seite 818 Zeile 12 v. o. und Zeile 8 v. u. lies: „Grahe“ statt „Grabl“.
 Seite 818 Zeile 5 v. u. lies: „nach Grahe“ statt „noch Grahl.“
 Seite 819 Zeile 20 v. u. lies: „Salzsäure“ statt „Salpetersäure“.
 Seite 821 Zeile 11 v. o. lies: „Römer“ statt „Körner“.
 Seite 857 Zeile 2 v. u. lies: „man durch Druck“ statt „Druck man“.
 Seite 859 Zeile 7 v. o. lies: „Closette“ statt „Closet“.
 Seite 859 Zeile 10 v. o. lies: „Closette-System“ statt „System“.
 Seite 859 Zeile 11 v. u. lies: „für“ statt „auf“.
 Seite 861 Zeile 16 v. o. lies: „VOCl₂“ statt „POCl₂“
 Seite 861 Zeile 17 v. o. lies: „V₂O₃Cl₄“ statt „P₂O₃Cl₄“.
 Seite 864 Zeile 19 v. u. schalte ein: „wird durch selbes leicht zerlegt“
 nach „Phosphorjodür“.
 Seite 866 Zeile 11 v. o. lies: „vermindertem“ statt „verändertem“.

Nächste Sitzung: Montag, 27. November.

1

Sitzung vom 27. November 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Der Präsident macht die Mittheilung, dass die Todes-Anzeige eines Mitgliedes, des Hrn. John Dale in Manchester, eingegangen sei; die Anwesenden ehren das Andenken des Verstorbenen durch Erheben von ihren Sitzen.

Der Termin der diesjährigen General-Versammlung wird auf Donnerstag den 14. December festgesetzt. (Näheres am Ende dieses Heftes.)

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied
Hr. E. A. Letts aus London, Berlin;

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

Collmann, Apotheker, Gelnhausen,
H. v. Gegerfelt, Bonn,
Th. Knösel, Kalk bei Deutz,
H. Reichardt, Dr. phil., Dessau,
F. Rose, Docent, Heidelberg,
Siermann, Dr. phil., Pommerenzdorf bei Stettin,
A. Waldthausen, Clarenburg bei Cöln,
J. Wunder, Lauf bei Nürnberg.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Bruno Kerl, Repertorium der technischen Literatur, 2. Lief. (Geschenk des Verfassers.)

Chandler Roberts, Report on brittle Gold. (Geschenk des Verf.)

Mittheilungen.

262. A. Ladenburg: Ueber die Silicoheptylreihe.

(Eingegangen am 22. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vor einigen Monaten legte ich der Chem. Gesellschaft eine Abhandlung vor, in welcher u. A. Darstellung und einige Eigenschaften des Silicoheptylätbers $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ beschrieben wurden. Nachdem ich mir jetzt grössere Mengen dieser Verbindung verschafft habe, konnte ich neue Erfahrungen über dieselbe sammeln, welche ich im Folgenden mittheile.

Zunächst muss ich anführen, dass die Substanz an der Luft beständig ist, dass sie selbst beim Erhitzen auf 250° mit alkoholischem Ammoniak nicht angegriffen wird. Durch Wasser wird sie erst bei einer über 200° liegenden Temperatur zerlegt. Unter den Zersetzungsprodukten findet sich der Körper $\text{SiC}_6\text{H}_{15}(\text{OH})$, doch gemengt mit höher siedenden Substanzen, von denen ich ihn noch nicht vollständig trennen konnte.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des Silicoheptyläthers gegen Chloracetyl. Erhitzt man gleiche Molekülzahl beider Verbindungen im zugeschmolzenen Rohr auf 180° und destillirt das Produkt, so gelingt es leicht, dasselbe durch mehrfache Fractionirung in 2 Theile zu spalten, von denen der eine zwischen 70 und 80° , der andere zwischen 142 und 145° siedet. Der erstere ist durch seinen Geruch, sein Verhalten gegen Wasser und Kali etc. als Essigäther zu erkennen. Die höher siedende Fraction verbrennt mit einer glänzenden, grünesäumten Flamme unter Hinterlassung eines weissen Rückstands, sie ist also chlor- und siliciumhaltig; sie raucht schwach an der Luft und zersetzt sich langsam mit Wasser. Die Analyse führte zur Formel $\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{Cl}$, wonach ihr der Name Silicoheptylchlorid oder Siliciumtriäthylchlorid zukömmt. Der Siedepunkt liegt bei $143,5^{\circ}$, ihr Geruch ist kampherartig und stechend, jedoch weit schwächer als der des SiCl_4 . Ihr spec. Gewicht ist $0,9249$ bei 0° . Diese Verbindung scheint in der Kälte von Alkohol nicht angegriffen zu werden, dagegen scheiden wässrige Lösungen von Silbernitrat sofort AgCl ab. Auch wässriges und alkoholisches Ammoniak führen momentane Zersetzung herbei, im letzteren Fall begleitet von einem Salmiakniederschlag.

Genauer studirt habe ich die Reaction des neuen Chlorids mit wässrigem Ammoniak, zu dem ich die Siliciumverbindung tropfenweise zutreten liess. Die Zersetzung geht unter mässiger Wärmeentwicklung vor sich. Der stechende Geruch verschwindet und es scheidet sich auf der wässrigen Schicht eine Oelschicht ab, welche von der ersteren getrennt, durch Waschen gereinigt und schliesslich über CaCl_2 getrocknet wurde. Durch mehrfache Destillation gelingt es, aus dem Produkt eine bei $153,5^{\circ}$ siedende Flüssigkeit abzuscheiden, deren Analyse zur Formel $\text{SiC}_6\text{H}_{16}\text{O}$ führte. Die Dampfdichtebestimmung nach Hofmann im Toluidindampf gab $124,3$ ($H = 2$), während das Molekulargewicht 132 ist. Dieser Substanz kömmt ihrer Darstellung und den unten erwähnten anderen Eigenschaften nach die Constitutionsformel $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OH})$ zu; sie ist das erste mit charakteristischen Eigenschaften begabte Oxydhydrat des Siliciums.* Für solche Verbindungen glaube ich einen neuen Namen vorschlagen zu dürfen

*) Der Silicononylalkohol ist ein Kohlenstoffhydrat.

und wähle die Bezeichnung **Silicole**, welche der durch Kolbe eingeführten Nomenclatur für die Kohlenstoffhydrate (Carbinole) nachgebildet ist.

Das **Triäthylsilicol** verhält sich einem Alkohol ähnlich: Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung, namentlich beim Erwärmen oder beim Verdünnen mit über Na getrocknetem Aether findet eine sehr lebhaft Reaction statt. Dabei bildet sich eine feste weisse, wie es scheint, amorphe Masse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst. — Setzt man zu dem Silicol Chloracetyl, so bemerkt man erst nach einigen Minuten eine schwache Temperaturerhöhung, die sich übrigens bald so steigert, dass die Flüssigkeit zu sieden beginnt. Bei der Zersetzung entweicht HCl, so dass ich nicht zweifle, durch dieselbe eine dem Essigäther analoge Substanz zu erhalten, was mir einstweilen freilich nicht gelungen ist, da ich aus dem Produkt keinen constant siedenden Körper abscheiden konnte.*)

Das **Triäthylsilicol** ist in Wasser unlöslich, mit Aether und Alkohol mischbar. Es verbrennt mit glänzender Flamme unter Hinterlassung von Kieselsäure. Es besitzt einen starken Kamphergeruch; sein spec. Gew. bei 0° ist 0,8709.

Schliesslich erwähne ich, dass bei der Zersetzung des Silicoheptylchlorids neben dem **Triäthylsilicol** eine höher siedende Flüssigkeit entsteht, über deren Natur ich mich noch nicht aussprechen kann. Die Erwartung, dass sie identisch sei mit dem schon länger bekannten Siliciumtriäthoxyd $(\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{O}$, dem Anhydrid des **Triäthylsilicols** hat sich nicht bestätigt, denn sie besitzt weder den Siedepunkt, noch den charakteristischen Geruch dieser Verbindung, ist aber, wie diese, in concentrirter Schwefelsäure löslich.

263. G. Rose: Ueber ein neues Vorkommen von Diamanten im Ural.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 13. November.)

Vor einiger Zeit hatte ich von dem Vorkommen von Diamanten in dem Granatlande von Böhmen Nachricht gegeben. Man hatte dort nur erst einen Diamant gefunden, und obgleich seit dieser Zeit schon eine geraume Zeit verstrichen ist, keinen zweiten und dritten. Es haben sich deshalb Zweifel erhoben, ob dieser Diamant sich wirklich unter den ausgewaschenen Granaten gefunden habe, und diese Zweifel sind wohl so lange für berechtigt zu halten, als sich kein neuer Diamant dort gefunden hat.

*) Brieflicher Mittheilung entnehme ich, dass Friedel durch Zersetzung des Siliciumtriäthoxyds mit Chloracetyl das in Rede stehende Acetat mit dem entsprechenden Chlorid gemengt erhalten hat.

Ich erlaube mir heute die Mittheilung von einem neuen Vorkommen von Diamanten zu machen, das zweifellos ist und dadurch noch ein grösseres Interesse gewinnt, dass die Diamanten nicht lose, im sog. Seifengebirge, vorkommen, sondern in einem anderen anstehenden Minerale eingeschlossen, und wenn auch nur von mikroskopischer Kleinheit, dessen ungeachtet aber nicht weniger sicher bestimmt sind. Sie sind so vom Prof. Jeremejew in Petersburg in einem Mineral beobachtet, das ich in meiner Reise nach dem Ural etc. beschrieben und mit dem Namen Xanthophyllit benannt habe. Es findet sich in gelben, tafelartigen Krystallen, die nach der Hauptfläche deutlich spaltbar und in Kugeln radial zusammengehäuft, sich in dem Talkschiefer von Achmatowsk in der Nähe von Statoust im südlichen Ural gefunden haben. Meitzendorf hat sie im Laboratorium meines Bruders untersucht und sie als ein Silicat von Thonerde, Kalk und Magnesia mit etwas Wasser befunden. Die kugelförmige Zusammenhäufung schliesst öfter noch einen Kern von Talkschiefer ein. In diesen Krystallen erscheinen nun die Diamanten eingewachsen, alle unter einander in paralleler Lage und in bestimmter Lage zum Xanthophyllit, wie die kleinen Krystalle von Eisenglimmer in dem Feldspath oder Oligoklas, nur dass sie noch viel kleiner als diese und mit den blossen Augen nicht sichtbar sind. Schiebt man aber ein dünnes Blättchen des Xanthophyllits unter das Mikroskop, so sieht man die Diamanten in der ihnen eigenthümlichen Form, in Hexakistetraedern, mit etwas gerundeten Flächen, alle untereinander und mit ihren Tetraederflächen, die auch oft noch sichtbar sind, den Spaltungsflächen des Xanthophyllits parallel.

Hr. Jeremejew hat sich aber nicht blos auf die Untersuchung der Form der eingeschlossenen Krystalle beschränkt, sondern unterstützt durch Hrn. Lissenko, dem Professor der Chemie im Berg-Institut, die chemische Beschaffenheit untersucht. Der Xanthophyllit wurde gepulvert, mit Salzsäure digerirt, um den damit vorkommenden Kalkspath zu entfernen, dann schwach geglüht und nun erst in Sauerstoff verbrannt, wodurch Kohensäure gebildet wurde. Nach einer kürzlich erhaltenen brieflichen Mittheilung des Hrn. v. Helmersen hat man nun auch die Diamanten isolirt, wahrscheinlich dadurch dass man den Xanthophyllit durch Flussäure zersetzt hat; durch Salzsäure wird er nur schwer angegriffen, nicht aufgeschlossen. Man hat so ein feines Pulver erhalten, das ohne Rückstand verbrannt werden konnte und mit welchem die glatten und glänzenden Flächen der härtesten Mineralien, wie des Corunds, matt gerieben werden konnten.

Der Diamant ist nicht in allen Abänderungen des Xanthophyllits in gleicher Menge enthalten. In den gelben, durchsichtigen Krystallen findet er sich in der geringsten Menge oft gar nicht; die grünlich-

grauen, weniger durchsichtigen Abänderungen enthalten ihn in der grössten Menge und sind dann oft damit ganz überfüllt.

Für die Frage über die Bildung und Entstehung des Diamants ist das Vorkommen im Ural recht interessant. Wie in Brasilien kommt der Diamant auch hier in den krystallinischen Schiefen vor, im sog. metamorphischen Gebirge; das man für neptunisches, aus dem Wasser abgesetztes Gebirge hält, das später verändert und krystallinisch geworden ist und wodurch alle organischen Stoffe zerstört wurden. Sehr wahrscheinlich ist der Diamant doch nur als ein Rückstand dieser anzusehen. Warum dann aber der Kohlenstoff im Itacolumit von Brasilien sich als Diamant, in Schlesien (Strehlen) sich als Graphit abgeschieden hat, ist nicht zu sagen. Sollte dazu die bei weitem grössere räumliche Ausdehnung des Itacolumits in Brasilien in Vergleich mit der von Schlesien, wo er nur als Lager im Gneiss vorkommt, Veranlassung gegeben haben?

264. E. v. Gorup-Besanez: Brenzkatechin, Bestandtheil einer lebenden Pflanze.

(Eingegangen am 27. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Als ich im Verlaufe einer chemischen Untersuchung der (grünen) Blätter vom *Ampelopsis hederacea* (sog. wilder Wein) das durch Zersetzung des Bleizuckerniederschlags mit Schwefelwasserstoff erhaltene Filtrat mit Kalkmilch neutralisirte, beobachtete ich das Auftreten einer zuerst rein grünen, dann grünbraunen, endlich fast schwarzen Färbung, die noch dunkler wurde, als das Filtrat vom Chlorcalciumniederschlag verdunstet wurde. So aber verhalten sich zu Kalkwasser Lösungen von Brenzkatechin. In der That gelang es mir, aus den Anfangs September d. J. gesammelten Blättern einen Körper zu isoliren, der nach seinem Verhalten kaum etwas anderes sein konnte, wie Brenzkatechin. Derselbe war in Wasser, Alkohol und Aether löslich, seine wässerige Lösung wurde durch Bleizucker gefällt, reducirte Kupfer- und Silberlösung bei gelindem Erwärmen, gab mit oxydhaltiger Eisen- vitriollösung eine olivengrüne und mit einer verdünnten Auflösung von Eisenchlorid eine sehr smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz eines Tropfens einer verdünnten Lösung von Natriumbicarbonat in ein reines Violet überging. Ein Tropfen der wässerigen Lösung endlich auf dem Objectträger verdunstet, schied wohlausgebildete, mikroskopische Krystalle von dem Habitus der Brenzkatechinkrystalle aus.

Leider war die aus etwa 2½ Kilo der Blätter erhaltene Menge des Körpers zu gering, um weitere Versuche, so namentlich einen Sublimationsversuch damit anstellen zu können, doch dürften die angegebenen Reactionen genügen, um das Vorhandensein von etwas

Brenzkatechin in den Blättern des wilden Weines ausser Zweifel zu setzen.

Meines Wissens ist dieser aromatische Körper noch niemals in einer lebenden Pflanze nachgewiesen. Eisfeldt*) hat ihn zwar im malabrischen Kino aufgefunden. Da aber die Gewinnung dieser Droge keinesfalls völlig aufgeklärt ist, so war durch den Nachweis desselben in der genannten Droge sein Vorkommen in der lebenden Stammpflanze (*Pterocarpus marsupium*) keineswegs dargethan. Eisfeldt selbst hat, da er Brenzkatechin im Butea-Kino nicht auffinden konnte, die Vermuthung ausgesprochen, dass bei der Bereitung des *Kino malabricum* eine sehr hohe Temperatur angewendet werde, demnach aus seiner Beobachtung nicht auf das Vorkommen des Brenzkatechins in der lebenden Pflanze, sondern vielmehr auf seine Bildung durch Hitze geschlossen.

Heute, wo wir durch Hoppe-Seyler**) wissen, dass Brenzkatechin sich aus Kohlehydraten durch Erhitzen mit Wasser unter starkem Drucke ebensowohl, wie durch Behandlung mit Alkalien bilden kann, dürfte das Vorkommen desselben in *Ampelopsis hederacea* einiges physiologisches Interesse um so eher beanspruchen, als ich in der genannten Pflanze neben Brenzkatechin, Kaliumbitartrat, Calciumtartrat und freier Weinsäure, Gummi und eine nicht unerhebliche Menge gährungsfähigen Zuckers nachwies, der sich als Invertzucker oder richtiger als ein Gemenge von Levulose und Dextrose mit Ueberwiegen des ersteren charakterisirte.

Die Gegenwart einer mit Eisenchlorid sich grünenden Substanz in den Blättern des wilden Weins wurde vor vielen Jahren schon von Wittstein***) beobachtet.

Erlangen, 26. November 1871.

265. M. Ballo: Vorlesungsversuch. Das Tönen der reciproken Flammen.

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

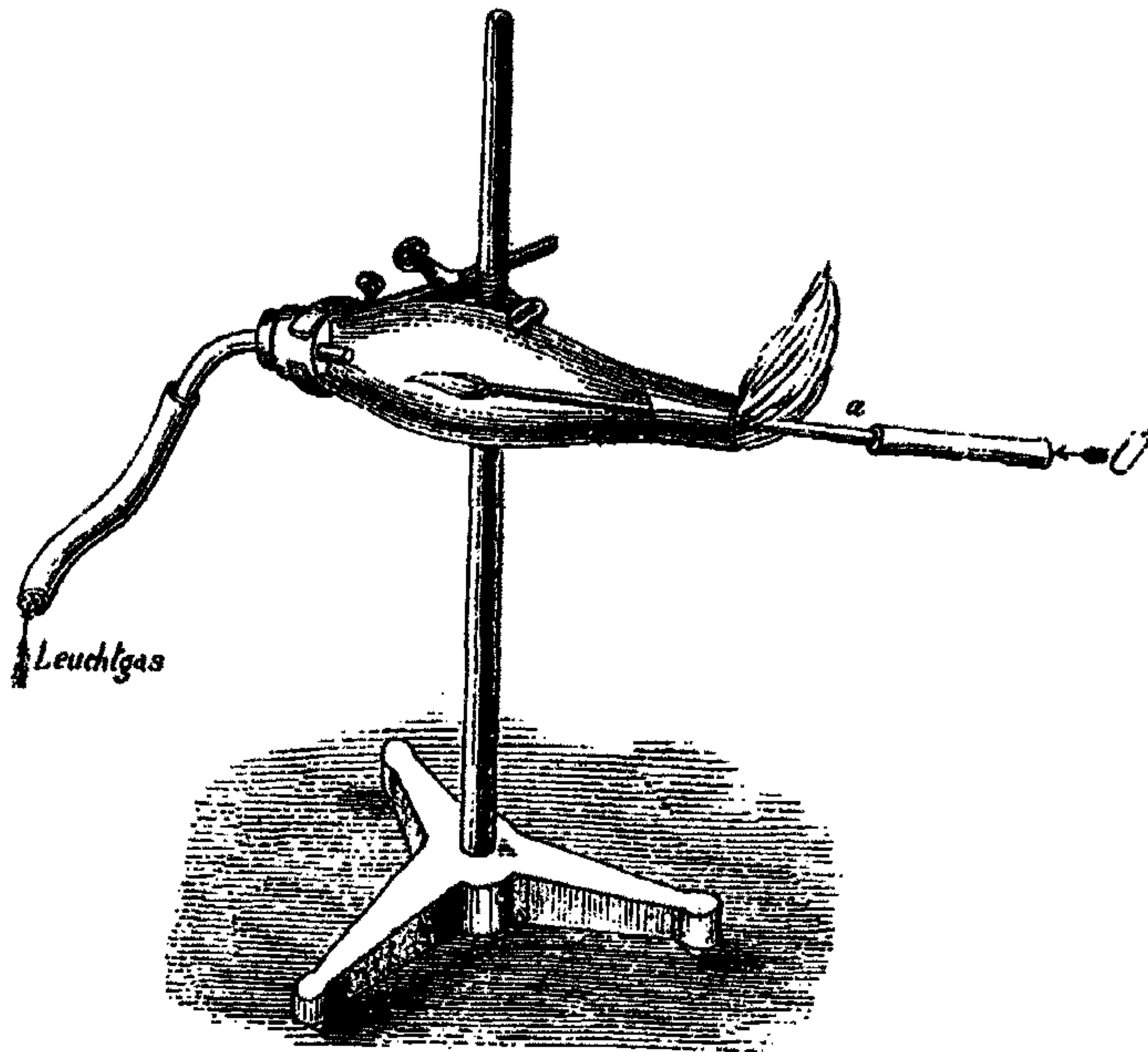
Man befestigt in der Klemmschraube eines Statives einen Petroleum-Lampencylinder derart, dass derselbe mit der horizontalen Ebene einen, ziemlich spitzen Winkel einschliesst, umwickelt das gesenkte Ende desselben mit Blech und verdrängt die Luft aus demselben mittelst Leuchtgas, welches dann am Ende der Röhre angezündet wird. Andererseits lässt man Sauerstoffgas aus der zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhre α ausströmen und bringt das Ende derselben durch die

*) Ann. Chem. u. Pharm. Bd. XCII. 101.

**) Medicin. chem. Untersuch. 1871. 4. S. 586.

***) Buchn. Repert. d. Pharm. [2.] Bd. 46. S. 317.

Leuchtgasflamme hindurch in das Innere des Cylinders. Der Sauerstoff entzündet sich und seine Flamme erzeugt unter diesen Umständen einen Ton, ganz ähnlich jenem, welchen die Wasserstoffflamme in einer weiten Glasröhre erzeugt (chemische Harmonika).



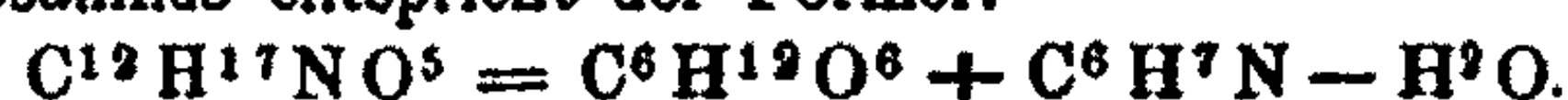
Wendet man statt Sauerstoff zu diesem Versuche Luft an, so erhält man dasselbe Resultat, nur muss dann das Glasrohr entsprechend weiter (etwa 3–4^m im Lichten) genommen werden. Wenn das Leuchtgasrohr in der Mitte des Korkes angebracht ist, so gerathen die Flammen nur in der Achse des Cylinders in Schwingungen, näher der Wandung werden sie gestreckt und tönen nicht. Die Erscheinung hängt übrigens auch von der Stärke des Leuchtgases und des Sauerstoff- oder Luftstromes ab und ist ziemlich schwierig zu treffen.

Das Tönen der umgekehrten Flammen füllt die letzte Lücke der schönen Experimente aus, welche jüngst von verschiedenen Forschern behufs Demonstration der Verbrennungs-Erscheinungen angegeben wurden.

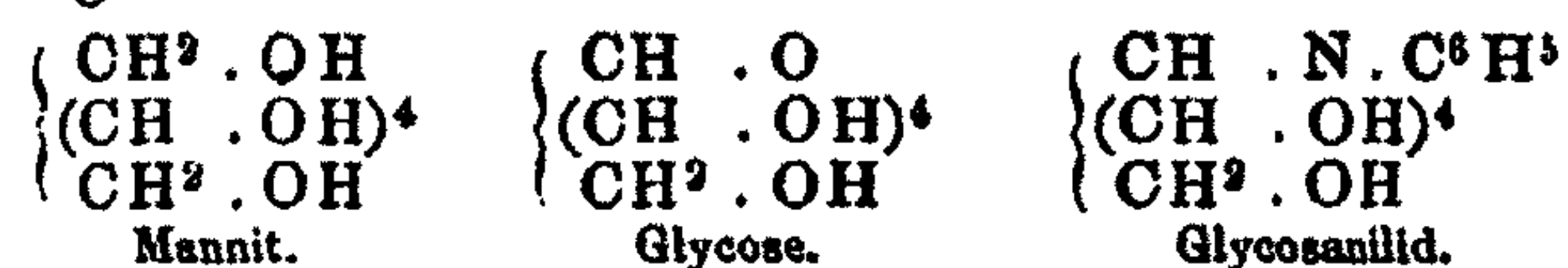
286. Hugo Schiff: Ueber Anilide von sog. Kohlenhydraten.

(Vorgetragen von Hrn. A. Oppenheim.)

In dem soeben ausgegebenen Hefte dieser Berichte (S. 834) findet sich eine Mittheilung von R. Sachsse über Anilide des Milchzuckers, welche mich veranlasst, hier einige Resultate zu veröffentlichen, welche ich vor einigen Jahren bei ähnlichen Untersuchungen erhalten habe. Es handelt sich dabei um die Frage, ob und in wie weit die Einwirkung des Anilins dienen könne, um Aldehydgruppen in Kohlenhydraten nachzuweisen. Das Produkt der Einwirkung des Anilins auf Glycose habe ich bereits in den Annalen der Chem. u. Pharm. CXL, S. 123 und später CLIV, S. 30, erwähnt. Erhitzt man entwässerte Glycose mit dem gleichen Gewicht Anilin, so erfolgt Lösung unter Wasserelimination. Lässt man erkalten, nachdem letztere vollendet ist, so erhält man eine dunkelgelbe, glasige Masse, welche sich leicht von der Glaswand ablösen lässt. Die Verbindung wird durch Wasser, namentlich beim Erwärmen, in ihre Componenten zersetzt. Auch verdünnte Säuren wirken zersetzend und können daher nicht angewendet werden, um überschüssiges Anilin zu entfernen; es kann ihr dasselbe jedoch durch Benzin entzogen werden, wenn man die grob gepulverte Verbindung mit letzterem behandelt. Die Zusammensetzung des Glycosanilids entspricht der Formel:

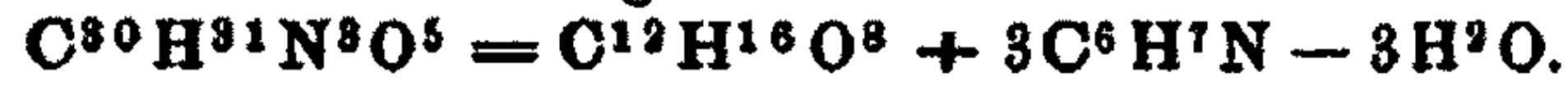


Auch die directe Bestimmung der Glycose mit alkalischer Kupfertratlösung bestätigt diese Formel. Mit wenig absolutem Weingeist mischt sich die Verbindung; aber es bilden sich in der dicken Flüssigkeit auch nach längerer Zeit keine Krystalle. — Betrachtet man die Glycose als das erste Aldehyd des Mannits, so hat man die folgenden Beziehungen:



Auf Rohrzucker wirkt Anilin sehr viel schwieriger ein. Man muss längere Zeit auf 200—220° erhitzen und der Zucker wird dabei zum Theil in Caramel verwandelt, so dass man kein reines Resultat erhält. Es hat mich dies indessen veranlasst, Anilin direct auf Rohrzuckercaramel einwirken zu lassen. Bei 220—230° bereiteter Caramel, dessen Zusammensetzung etwa der einfachsten Formel $C^6H^8O^4$ entspricht, löst sich bei 200° ziemlich leicht in überschüssigem Anilin auf. Destillirt man den grössten Theil des Anilins ab und behandelt dann mit Aether, so erhält man eine braune, flockige Substanz, welche sich leicht in warmem Weingeist löst. Die braunrothe Lösung lässt sich durch Thierkohle kaum entfärben, aber

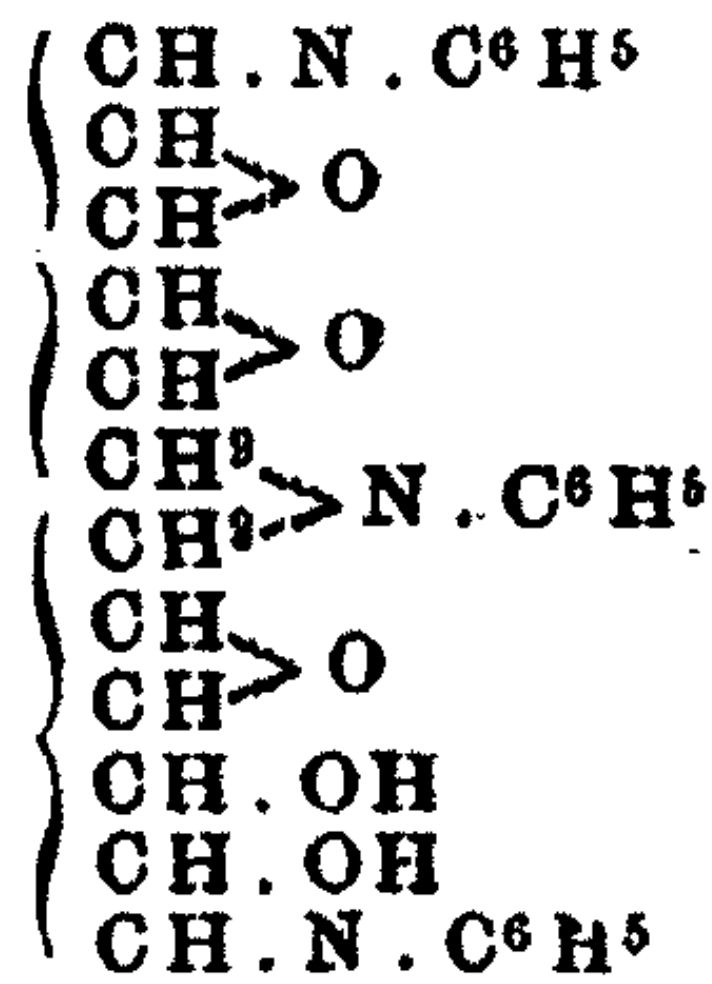
die Kohle schlägt einen Theil der gelösten Verbindung auf sich nieder. Die mehrmals aus der weingeistigen Lösung gefällte Verbindung entspricht der Zusammensetzung:



Sie ist schmelzbar und erstarrt glasartig. Sie verbindet sich mit Säuren, aber die mit Salzsäure versetzte weingeistige Lösung giebt mit Platinchlorid ein zimtfarbenes, amorphes Chloroplatinat, in welchem ich 13,2% Platin fand. Die Formel:



würde 13,7% Platin verlangen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Chloroplatinat noch organische Substanz mit sich niederschlägt, welche ihm nicht entzogen werden kann. Die Verbindung zwischen den Anilin- und den Glycoserückständen könnte etwa durch die Formel:



ausgedrückt werden, wenn man es überhaupt wagen will, für einen solchen Körper eine Formel aufzustellen.

Stärke wird beim Kochen mit Anilin zum grossen Theil in Dextrin verwandelt. Letzteres und Gummi werden von Anilin nur schwierig angegriffen und führen zu schmierigen Massen, welche ich nicht weiter untersucht habe.

Glycerin scheint auf Anilin bei 200° kaum einzuwirken. Die dem Glycerin entsprechenden Chlorhydrine führen aber zu basischen Aniliden, über welche ich später berichten werde.

Die Fortsetzung der von Sachsse begonnenen Untersuchung, namentlich wenn er auch mit anderen Zuckerarten krystallisirte Anilide erhält, ist für die Beurtheilung der Constitution jener Kohlenhydrate gewiss von grossem Interesse.

267. A. Fitz: Ueber das Traubenkernöl.

(Eingegangen am 27. November.

I.

Die Traubenkerne enthalten 15—18%*) eines fetten Oeles, über dessen chemische Natur keine bemerkenswerthen Angaben vorliegen.

Das bei dieser Arbeit benützte Material stammt aus Dürkheim a. H., hauptsächlich wohl von der Traubensorte Oesterreicher.

Das Oel erstarrt bei Winterkälte; ein eingesenktes Thermometer zeigt bei beginnendem Schmelzen $+ 3^{\circ}$ C.; bei $+ 8^{\circ}$ C. ist ein kleiner Theil noch fest; bei $+ 11^{\circ}$ ist die ganze Masse flüssig.

Einige C. C. Oel wurden mit circa dem 6- bis 8-fachen Volumen heissem absol. Alkohol behandelt, das Gelöste abgegossen und dies wiederholt, bis schliesslich alles gelöst war. Aus der letzten Lösung schied sich beim Erkalten eine kleine Menge farbloser Krystalle ab, die bei Zimmertemperatur nicht schmolzen (Tripalmitin, Tristearin).

Bei der trockenen Destillation zersetzt sich das Oel unter Verbreitung von Acroleingeruch.

475 Grm. Oel wurden mit Kalilauge einige Stunden gekocht, mit Kochsalz ausgesalzen; die Seife in heissem Wasser gelöst und mit Chlorbaryum gefällt.

Die Barytseife wurde mit Wasser ausgewaschen und wiederholt mit grösseren Mengen von heissem absolutem Alkohol behandelt. Beim Erkalten schieden sich aus dem Alkohol kleine Mengen von Barytsalzen als weisse, amorphe Pulver ab.

Um einen vorläufigen grösseren Anhaltspunkt zu haben, wurden von diesen Salzen einige Baryumbestimmungen gemacht.

Die Barytsalze waren wasserfrei und gaben nach der Reihenfolge, in der sie durch Ausziehen mit Alkohol erhalten wurden, folgende Zahlen: 1) 17,7% Ba, 2) 18,2% Ba, 3) 19,0% Ba. Die Baryumgehalte der Oelsäurereihe von der Oelsäure bis zur Erucasäure liegen zwischen 19,6 und 16,9, die der Palmitinsäurereihe von der Palmitinsäure bis zur Stearinsäure zwischen 21,2 und 19,5.

Die Menge der durch Behandeln der Barytseife mit heissem Alkohol ausgezogenen Barytsalze war eine äusserst geringe. Dagegen hinterliess der Alkohol beim Abdestilliren eine ziemlich beträchtliche Menge von unverseift gebliebenem Oel, das nun für sich verseift und untersucht wurde.

Die Untersuchung dieses Oels soll im Folgenden zunächst beschrieben werden.

Das Oel wurde mit verdünnter Kalilauge lange Zeit gekocht, die Seife ausgesalzen, abgehoben, in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure

*) Nessler, Wochenblatt des landw. Vereins in Baden 1869, S 321.

erwärmt; die aufschwimmende Säure nach dem Erstarren abgenommen, durch Waschen mit Wasser von anhaftender Schwefelsäure befreit, in Weingeist gelöst und mit weingeistiger Lösung von Bleizucker partiell gefällt.

Die zwei ersten Fällungen sind flockige, weisse Niederschläge, die zwei letzten schmierige, halbflüssige Massen. Die erste Fällung war zum weitaus grössten Theil, alle übrigen vollständig und leicht in warmem Aether löslich.

Der in Aether unlösliche Theil der ersten Bleisalz-fällung wurde mit Wasser und Salzsäure erwärmt: die aufschwimmende Säure nach dem Erstarren abgenommen, durch Waschen mit Wasser von Salzsäure und Chlorblei befreit und aus heissem Alkohol einige Male umkrystallisirt. Die Säure schmilzt bei 64° C.

Sie ist nach den Analysen ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure. Ein Gemenge von $\frac{1}{4}$ Palmitinsäure und $\frac{3}{4}$ Stearinsäure schmilzt bei 64° C.

Der in Aether lösliche Theil der ersten Fällung wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und geschüttelt; mit dem Zusatz von Salzsäure wurde so lange fortgefahren, bis eine herausgenommene Probe der ätherischen Lösung bei Zusatz von Salzsäure kein Chlorblei mehr abschied. Die ätherische Lösung wurde abgehoben; die untere wässrige Flüssigkeit mit Aether durchgeschüttelt; letzterer wurde abgehoben und mit der ätherischen Lösung vereinigt; diese wurde einige Male mit Wasser durchgeschüttelt, um die Salzsäure zu entfernen, abgehoben und destillirt; als Rückstand blieb ölförmige Säure, die in der Kälte erstarrte. Die Säure in warmem Alkohol gelöst, krystallisirte in der Kälte in weissen Nadeln aus. Die Säure schmolz bei $30-31^{\circ}$ C.; sie wurde als zu unrein nicht analysirt.

Das Bleisalz der zweiten Fällung war vollständig und leicht in warmem Aether löslich. Die abgeschiedene Säure krystallisirt aus Alkohol in ausnehmend schönen, glänzenden Nadeln; unter dem Mikroskop schienen dieselben quadratische Prismen mit basischem Pinakoid zu sein. Die Säure schmilzt bei 34° C.

Schmelzpunkt und Analysen stimmen hinreichend mit der Zusammensetzung der Erucasäure. Die ungenauen Angaben, die über die Löslichkeit des erucasäuren 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^{*)}, Websky^{**)} und Hauseknecht^{***)} ist das Bleisalz der Erucasäure unlöslich oder schwer löslich in Aether, nach Otto^{†)} dagegen leicht

*) Ann. Chem. Pharm. 1849. Bd. 69. S. 1.

***) Journ. pr. Chem. 1863. Bd. 58. S. 461.

***) Ann. Chem. Pharm. 1867. Bd. 148. S. 40.

†) Ann. Chem. Pharm. 1863. Bd. 127. S. 182.

löslich; letzterer lässt auffallender Weise 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 Darby'schen und Websky'schen Säure anführt.

Bei genauerer Untersuchung habe ich gefunden, dass beide entgegengesetzte Angaben mit Einschränkungen richtig sind; die Löslichkeit des Bleisalzes variiert nämlich sehr mit der Temperatur; in kaltem Aether ist das erucasäure Blei schwer löslich, fast unlöslich; in warmem Aether dagegen leicht löslich. 1 Grm. saures Bleisalz löst sich in ca. 17 CC. kochendem Aether; bei 16° C. dagegen erfordert 1 Grm. Bleisalz ca. 450 CC. Aether zur Lösung; diese Bestimmungen sind nur approximativ, doch für den Zweck, für den sie angestellt wurden, vollkommen ausreichend. 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 erucasäure 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.

Die letzten Bleisalz-fällungen, die aus schmierigen, halbflüssigen Massen bestanden, wurden nicht genauer untersucht.

Die oben erwähnte, mit Alkohol ausgekochte Barytseife wurde mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, die aufschwimmende Säure nach dem Erkalten abgenommen, zur Entfernung von anhaftender Schwefelsäure mit Wasser umgeschmolzen, nach dem Erstarren abgehoben, in Weingeist gelöst und mit Bleizucker partiell gefällt; von Zeit zu Zeit wurde die frei gewordene Essigsäure durch Kalilauge abgestumpft.

Die erste Fällung löste sich zum weitaus grössten Theil, die folgenden vollständig und leicht in warmem Aether.

Der in Aether unlösliche Theil der ersten Fällung bestand aus palmitinsäurem und stearinsäurem Blei.

Aus dem in Aether löslichen Theil der ersten Fällung wurde die Säure abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt, sie schmolz bei 28—29° C.; die der zweiten Fällung bei 29—30° C., die der dritten Fällung bei 28° C.

Die Säure der ersten Fällung wurde als zu unrein nicht analysirt; mehrere Verbrennungen, die mit den Säuren der zweiten und dritten Fällung vorgenommen wurden, gaben folgende Zahlen:

*) Ann. Chem. Pharm. 1853. Bd. 87. S. 133.

	auf Procente berechnet				Im Durchschnitt
C	75,1	75,4	75,1	75,3	75,2
H	12,2	12,4	12,5	12,4	12,4

Zur Darstellung neutraler Barytsalze wurden verschiedene Methoden versucht und schliesslich bei der von Gottlieb *) angegebenen stehen geblieben. Die Säure wurde in absolutem Alkohol gelöst, frisch calcinirtes kohlen-saures Natron zugegeben, längere Zeit erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört, und die alkoholische Lösung schwach alkalisch reagirt, abfiltrirt, mit Wasser verdünnt und mit weingeistiger Lösung von essigsaurem Baryt versetzt, mit Weingeist, später mit Wasser ausgewaschen.

Obwohl der Gehalt dieser Säureportionen um 1,8 und 2,9% von der Zusammensetzung der reinen Erucasäure abweicht, bin ich doch geneigt, sie für dieselbe Säure zu halten, nur mehr oder weniger verunreinigt durch Sauerstoffabsorption aus der Luft und zum Theil vielleicht auch durch die neben Erucasäure vorhandene Säure (oder Säuremenge), die mit essigsaurem Blei und mit essigsaurem Baryt schmierige, halbflüssige Niederschläge bildet.

Auf eine Verunreinigung der Säure durch Sauerstoffabsorption aus der Luft deutet ausser dem niedrigeren Schmelzpunkt der Umstand, dass die bei 28° C. schmelzende Säure der dritten Fällung mit Natriumamalgam in weingeistiger Lösung behandelt, eine Säure giebt, die bei 32° C., also 4° höher schmilzt, und dem äussern Ansehen nach viel reiner zu sein scheint, als die ursprüngliche Säure.

Der absorbirte Sauerstoff scheint nur lose gebunden zu sein und von nascentem Wasserstoff weggenommen zu werden. Ferner stimmt mit einer Sauerstoffabsorption der Umstand, dass die Barytsalze nach dem Behandeln mit Aether einen höheren Baryumgehalt zeigen; das verunreinigende Salz scheint in Aether löslich zu sein.

Nach Weirky und Haussknecht verwandelt sich die Erucasäure, analog der Umwandlung von Oelsäure in Elaidinsäure, durch salpetrige Säure in eine höher schmelzende Modification von gleicher Zusammensetzung, die wohl als polymere Säure aufzufassen ist. Otto konnte die polymere Säure nicht erhalten.

Die bei 30 bis 31° C. schmelzende Säureportion wurde zum Schmelzen erwärmt und einige Sekunden lang salpetrige Säure eingeleitet; aus heissem Alkohol krystallisirt die Säure beim Erkalten in schönen, glänzenden, sternförmig gruppirten Krystallen, deren äusserer Habitus gänzlich verschieden von dem der ursprünglichen Säure ist, unter dem Mikroskop zeigt sie eine ganz andere Krystallform, anscheinend dem monoklinischen System angehörend.

*) Ann. Chem. Pharm. 1846. Bd. 57. S. 45.

Die Säure schmilzt bei 56° C. Websky und Hausseknecht gaben den Schmelzpunkt der Brassidinsäure zu 60° C. an.

Leitet man längere Zeit, etwa 5–10 Minuten lang, salpetrige Säure ein, so erhält man eine unreinere Säure, wenigstens war der Schmelzpunkt auf 53° C. herabgedrückt.

Das Bleisalz der Brassidinsäure ist äusserst schwer löslich in warmem Aether.

Versuche, das Traubenkernöl selbst in eine feste Modification zu verwandeln, gelangen nicht; das Oel wurde nur dickflüssig und trübe.

In manchen Büchern findet sich die Angabe, dass das fette Oel der Traubenkerne, resp. die in dem Oel an Glycerin gebundenen Säuren, bei der Gährung sich in den Aethyläther verwandeln und zum Theil das Bouquet der Weine bilden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Abgesehen davon, dass das fette Oel wohl überhaupt gar nicht in den Most gelangt, ist der Aether der Erucasäure, die hier wohl allein in Betracht kommen kann, eine ölige Flüssigkeit, die einen sehr schwachen, allerdings angenehmen Geruch besitzt, der indess verschieden ist von dem irgend eines Weinbouquets.

Bei der Verarbeitung einer zweiten Portion Oel wurde folgender Weg eingeschlagen:

In einem geräumigen, eisernen Kessel wurden 985 Grm. Oel auf 130° C. erhitzt und 550 Grm. Bleiglätte, die mit wenig Wasser zu einem steifen Brei angerührt war, in kleinen Portionen zugegeben. Die Zersetzung des Oels ging unter Aufschäumen der Masse glatt und rasch vor sich. Schliesslich wurde noch ein Ueberschuss von circa 60 Gr. Bleiglätte zugefügt.

Das hellgrünlich gelbe Pflaster wog 1580 Grm.; es wurde mit ca. 6 Pfd. Aether bei Sommertemperatur übergossen; unter häufigem Umschütteln löste sich das Pflaster in kurzer Zeit zum grössten Theil; nachdem das Ungelöste sich abgesetzt hatte, wurde die überstehende klare, gelb gefärbte ätherische Lösung mit dem Heber abgenommen, der Rückstand mit 4 Pfd. Aether übergossen und öfter geschüttelt; nach dem Absitzenlassen wurde die ätherische Lösung abgenommen; der Rückstand wurde nochmals mit $\frac{1}{2}$ Pfd. Aether ausgezogen.

Der ungelöst gebliebene Rückstand wiegt 71 Grm.

Die drei ätherischen Lösungen wurden jede für sich mit verdünnter Salzsäure geschüttelt; die ätherischen Lösungen abgehoben, mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, um die Salzsäure zu entfernen und abdestillirt.

Aus der ersten ätherischen Lösung wurden 600 Grm. Chlorblei erhalten, aus der zweiten 43 Grm., aus der dritten 4 Grm.; zusammen 647 Grm.

Um das Glycerin zu gewinnen, wurde der in Aether unlösliche

Rückstand mit Wasser geschüttelt und abfiltrirt; das Filtrat wurde, zuerst auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbad, abgedunstet und hinterliess eine dickflüssige, süsse schmeckende Flüssigkeit, die 13 Grm. wog. Ferner wurden die vereinigten Waschwässer, die beim Schütteln der ätherischen Lösungen der fetten Säuren mit Wasser erhalten wurden, abgedunstet, die Salzsäure mit Bleiweiss neutralisirt, auf dem Wasserbad nahezu zur Trockne abgedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen.

Das alkoholische Filtrat hinterliess nach dem Verdunsten des Alkohols 71 Grm. einer syrupartigen Flüssigkeit, die wohl nur Glycerin sein konnte, die indessen stark gefärbt war und unangenehm schmeckte. Die Gesamtmenge an erhaltenem Glycerin würde dann 84 Grm. betragen. Das Glycerin, das in reinem Aether unlöslich ist, scheint sich also in ätherischer Bleipflasterlösung zu lösen.

Die ätherischen Lösungen der Säure wurden abdestillirt, die gelb gefärbte Säure mit wässrigem Ammoniak und Zusatz von etwas Alkohol gekocht und mit Chlorbaryum gefällt. Das gelblich gefärbte Barytsalz wurde durch Decantation mit Wasser ausgewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure unter mässigem Erwärmen zersetzt; die abgeschiedene Säure mit Wasser mehrmals umgeschmolzen.

Die Säure wog 875 Grm.; sie wurde in 60 $\frac{1}{2}$ Weingeist gelöst und 113 Grm. Aetznatron zugegeben; die Flüssigkeitsmasse betrug 12 Liter; in derselben bleibt ein kleiner Theil der Natronseife ungelöst; da das ungelöste schön weiss aussah und ein reines Salz zu sein schien, wurde es auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Weingeist ausgewaschen; es wog lufttrocken 94 Grm. Die daraus abgeschiedene, aus Alkohol umkrystallisirte Säure schmolz bei 33° C. Sowohl das neutrale, als das saure Bleisalz zeigte sich leicht löslich in warmem Aether, unlöslich in kaltem.

Die Natronseifenlösung wurde mit weingeistiger Bleizuckerlösung partiell gefällt; zu diesem Zweck wurde 1 Pfd. Bleizucker in 8 $\frac{1}{2}$ Liter 60 $\frac{1}{2}$ Weingeist gelöst.

Die erste Fällung mit $\frac{1}{2}$ Liter Bleizuckerlösung wurde auf ein Filter gebracht, mit kaltem Weingeist ausgewaschen und wog lufttrocken 93 Grm.

Die daraus abgeschiedene Säure schmolz ebenfalls bei 33°; das Bleisalz war leicht löslich in warmem, schwer löslich in kaltem Aether.

Die zweite Fällung mit 1 Liter Bleizuckerlösung wog 134 Grm.; die dritte mit derselben Menge Bleizuckerlösung 126 Grm.

Die vierte Fällung bestand ausser einer geringen Menge weisser Flocken wesentlich aus einer halbflüssigen, schmierigen Masse, die zur Untersuchung wenig einladend aussah; mit essigsaurem Baryt erhält man ebenfalls nur schmierige Massen.

Das Traubenkernöl besteht also aus den Glycerinverbindungen von Palmitinsäure, Stearinsäure, Erucasäure und einer Säure (oder Säuregemenge), deren Blei- und Barytsalze schmierige Massen sind. Palmitinsäure und Stearinsäure sind in sehr geringer Menge vorhanden; Erucasäure bildet ungefähr die Hälfte der Säuren. —

Die Traubenkerne finden in der Praxis des Weinbaubetriebs in der Regel keine Verwerthung; eine technische Verarbeitung derselben auf Oel und auf Gerbsäure (von letzterer enthalten sie 5–6%) würde sich vielleicht verlohnen. Die Gerbsäure der Traubenkerne ist (in Verbindung mit Hausenblase) das geeignetste Schönungsmittel für Weine, besonders für feinere Weine, bei denen gewöhnliche Gerbsäure nicht verwendet werden kann.

Geschrotene, durch Wasser von Gerbsäure befreite Traubenkerne, wurden von Nessler als Viehfutter empfohlen.

II.

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 Grm. Erucasäure (Schmelzpunkt 33° C.) wurden in das Kalisalz übergeführt und mit 182 Grm. Aetzkali und etwas Wasser in einer eisernen Schale erhitzt; es schien lange keine Einwirkung stattzufinden; bei stärkerem Erhitzen trat plötzlich eine heftige Reaction ein, wobei sich weisse Dämpfe entwickelten und ein Theil der Substanz verkohlte; indessen betrug die Menge der gebildeten Koble, wie sich später zeigte, nur 2 Grm.

Die Schmelze wurde mit Wasser zu einem Seifenleim aufgeköcht und ausgesalzen; die abgehobene Seife noch einige Male gelöst und ausgesalzen.

Die Seife wurde in heissem Wasser gelöst; die fette Säure mit Salzsäure abgeschieden, die aufschwimmende Masse abgehoben, durch wiederholtes Kochen mit Wasser die überschüssige Salzsäure entfernt, und mit heissem Alkohol ausgezogen; aus dem Filtrat fällt beim Erkalten schöne weisse Säure aus.

Es wurden 37 Grm. reine Säure erhalten und dann noch aus den Mutterlaugen 4,5 Grm. gefärbte, unreine Säure, zusammen 41,5 Grm.

Unter dem Mikroskop zeigte sich die Säure, wenn sie rasch auskrystallisirt war, in Nadeln, die sternförmig, büschel-, manchmal auch baumförmig gruppirt sind; bei langsamem Auskrystallisiren in dünnen Krystallplättchen, mit ziemlich gut ausgebildeten Flächen und Kanten.

*) Ann. Chem. Pharm. 1868. Bd. 127. S. 185.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren zeigten drei verschiedene Säureportionen die Schmelzpunkte 69° , $70\frac{1}{2}^{\circ}$, $70\frac{1}{2}^{\circ}$ C.

Um eine möglichst reine Säure für die Schmelzpunktbestimmung zu gewinnen, wurden 3 Grm. Säure in einem grossen Ueberschuss von Alkohol gelöst und bei Siedhitze mit 1 Grm. in Alkohol gelösten Bleizuckers versetzt; bei Siedhitze entstand kein Niederschlag; beim Erkalten fiel das Bleisalz aus, das abfiltrirt und ausgewaschen wurde; die abgeschiedene und umkrystallisirte Säure schmilzt bei $71\frac{1}{2}^{\circ}$ C.; da möglicherweise der Säure eine kleine Menge ihres Aethyläthers beigemischt war, der den Schmelzpunkt beeinflussen konnte, so wurde die Säure in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilösung gekocht; nach dem Verjagen des Alkohols die Säure abgeschieden und umkrystallisirt, sie schmolz jetzt bei $72\frac{1}{2}^{\circ}$ C.; nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 73° C.

Einige Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

	Procent		im Durchschnitt		
C	77,1	77,0	76,9	77,1	77,05
H	12,5	12,6	12,5	12,7	12,65

Arachinsäure $C^{20}H^{40}O^2$ verlangt 76,9 C und 12,8 H.

Zwei Baryumbestimmungen ergaben 17,8 und 17,9 $\frac{1}{2}$ Ba.

Arachinsaurer Baryt verlangt 18,0 $\frac{1}{2}$ Ba.

Gössmann's Arachinsäure schmilzt bei 75° C.

Theoretisch sollten aus 75 Grm. Erucasäure 69,2 Grm. Arachinsäure entstehen; erhalten wurden 41,5 Grm.

Um die flüchtige Säure zu gewinnen, wurden die Flüssigkeiten, in denen sie enthalten sein konnte, mit Salzsäure angesäuert und abdestillirt. Das Destillat roch nach Buttersäure, auf der Oberfläche schwammen kleine Oeltröpfchen in geringer Menge; eine Probe des Destillats, mit Alkohol und etwas Schwefelsäure versetzt, entwickelte nach kurzer Zeit einen angenehmen Geruch nach Buttersäure-Aether und Essigsäure-Aether.

Das Destillat wurde mit Barythydrat neutralisirt, abgedampft, zuletzt auf dem Wasserbad und mit heissem absolutem Alkohol mehrmals ausgezogen; die Menge des ausgezogenen Barytsalzes war so gering, dass es nicht möglich war, die Natur der Säure festzustellen. Das in absolutem Alkohol Unlösliche bestand aus Chlorbaryum.

Theoretisch hätten aus 75 Grm. Erucasäure 13,3 Grm. Essigsäure entstehen sollen; den erhaltenen 41,5 Grm. Arachinsäure würden 7,9 Grm. Essigsäure entsprechen.

Die Ursache, warum eine so geringe Menge flüchtiger Säure erhalten wurde, schien daran zu liegen, dass bei der hohen Temperatur des Schmelzversuchs die Essigsäure in Methylwasserstoff und Kohlensäure zersetzt worden war. Es wurde deshalb noch ein zweiter Schmelzversuch vorgenommen.

98 Grm. Erucasäure wurden in das Kalisalz übergeführt und mit 200 Grm. Kalihydrat und etwas Wasser vorsichtig erhitzt; nachdem die Wasserstoffentwicklung aus der Schmelze kurze Zeit angedauert hatte, wurde das Erhitzen unterbrochen, eine Probe herausgenommen und die fette Säure daraus abgeschieden; dieselbe schmolz schon von der Wärme der Hand; die Erucasäure war demnach grösstentheils noch unverändert.

Es wurde von Neuem mit grösster Vorsicht erhitzt, so lange als es gerathen schien, ohne dass organische Substanz zerstört wurde. Aus einer herausgenommenen Probe wurde die Säure abgeschieden, die nach dem Waschen mit kaltem Alkohol nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 57° C. schmolz.

Obwohl offenbar noch ein Theil der Erucasäure unverändert geblieben war, wurde das Erhitzen nicht erneuert, da bei fortgesetztem Schmelzen die flüchtige Säure möglicherweise hätte zersetzt werden können.

Die Schmelze wurde in eine Retorte gebracht, in heissem Wasser gelöst, so viel Schwefelsäure zugegeben, dass alles Kali in saures Salz übergeführt wurde, die aufschwimmende Säure abgenommen und die Flüssigkeit destillirt, der Retorteninhalte mit Wasser versetzt und zum zweiten Male destillirt; dann wurde nochmals nach Zusatz von Wasser und von einem neuen Ueberschuss von Schwefelsäure destillirt. Da die abgehobene, fette Säure möglicherweise flüchtige Säure enthalten konnte, wurde sie mit Wasser mehrmals umgeschmolzen und die Waschwässer destillirt.

Die vereinigten Destillate wurden von 36 CC. Normal-Kalilösung neutralisirt, was 2,2 Grm. Essigsäure entsprechen würde. Theoretisch sollten aus 98 Grm. Erucasäure 17,4 Grm. Essigsäure entstehen, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass bei diesem Schmelzversuch ein Theil der Erucasäure unverändert geblieben war.

Die neutralisirte Flüssigkeit wurde abgedampft, zuletzt auf dem Wasserbad, in wenig Wasser gelöst und mit Silberlösung gefällt; der mit wenig kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag ist äusserst lichtempfindlich; mit heissem Wasser behandelt wird ein Theil des Silbersalzes unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt; aus dem Filtrat fällt beim Erkalten ein weisses, krystallisirtes, gegen Licht unempfindliches Salz aus; bei nochmaligem Auskochen mit Wasser wurde nichts merkliches mehr ausgezogen.

Das mit heissem Wasser ausgezogene Silbersalz gab folgende Zahlen: 0,3046 Grm. Substanz gaben 0,1952 Ag, entsprechend 64,1% Ag; essigsaures Silber verlangt 64,6% Ag.

In den Retorten-Rückständen konnte eine nicht flüchtige Säure, etwa Oxalsäure, nicht nachgewiesen werden; indess verdiente bei einer etwaigen Wiederholung des Schmelzversuchs das Suchen nach dieser.

Säure Berücksichtigung. Varrentrapp fand bei seinen Schmelzversuchen mit Oelsäure ausser Palmitinsäure und Essigsäure eine kleine Menge Oxalsäure.

Die feste Fettsäure wog 43 Grm.; die rohe Säure schmolz bei 46° C.; durch Waschen mit kaltem Alkohol und mehrmaliges Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt auf 69° C.; durch weiteres Reinigen würde der Schmelzpunkt sicher noch höher gestiegen sein.

Vielleicht gelingt es, bei Schmelzversuchen mit kleineren Portionen, etwa mit je 10 Grm. Säure, die flüchtige Säure in grösserer Menge zu gewinnen.

Die Erucasäure zerfällt also beim Schmelzen mit Kalihydrat in Arachinsäure und Essigsäure.

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 zwei 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 im Molekül.

268. H. v. Gegerfelt: Ueber den sogenannten Glycerinäther.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 1. Decbr.)

Seit einiger Zeit bin ich mit der Untersuchung eines Productes beschäftigt, welches ich aus den Rückständen von der Rohdarstellung des Allylalkohols erhalten habe. In dem letzten Supplementhefte (VIII) der Annalen findet sich nun eine Mittheilung von Linnemann und Zotta über einen durch Einwirkung von Chlorcalcium auf Glycerin entstehenden Körper, welche mich veranlasst, meine bis jetzt gemach-

*) Ann. Chem. Pharm. 1867. Bd. 43. S. 146.

**) Ann. Chem. Pharm. 1866. Bd. 140. S. 62.

***) Diese Berichte II. 861.

ten Beobachtungen, obgleich sie noch keineswegs abgerundet sind, zu veröffentlichen.

Die genannten Chemiker sind der Ansicht, dass die von ihnen dargestellte Substanz im Wesentlichen identisch sei mit dem Monallylin von Tollens, obgleich ihre Angaben von den von Tollens gemachten ziemlich abweichen. Sie halten beide Körper für Glycerinäther = $C_6H_{10}O_3$.

Auch für das von mir erhaltene Product bin ich zu der Formel $C_6H_{10}O_3$ gelangt und es wäre daher nicht unmöglich, dass Identität mit der von Linnemann und Zotta dargestellten Verbindung, sowie mit dem Monallylin von Tollens stattfände. Die beobachteten Eigenschaften der drei Producte stimmen jedoch nicht so überein, dass sich dieselbe mit Sicherheit feststellen liesse.

Ich erhielt die erwähnte Verbindung durch Destillation des Glycerins, welches bei der Bereitung von Allylalkohol in der Retorte zurückbleibt. Dieser Rückstand verkohlt nicht beim Erhitzen, er giebt ein dickliches, gelbes oder braunes Destillat, aus welchem durch Pottasche eine Flüssigkeit abgeschieden wird, die zwischen $160-280^\circ$ übergeht. Bei wiederholter Destillation dieses Productes erniedrigt sich der Siedepunkt bedeutend und man erhält schliesslich eine zwischen 170 und 172° siedende Flüssigkeit (Thermometerkugel im Dampf). Dieselbe ist farblos, etwas dicklich, mit Alkohol oder mit Aether in jedem Verhältnisse mischbar, ebenso mit wenig Wasser (etwa dem gleichen Volum). Die klare, wässrige Lösung trübt sich auf weitem Zusatz von Wasser, was wohl von kleinen Verunreinigungen herrührt. Das sp. Gew. wurde bei 18° zu $1,0907$ gefunden.

Linnemann und Zotta gaben für ihre Substanz den Siedepunkt $169-173^\circ$ an, Tollens den Siedepunkt des Monallylins zu etwa 240° , das sp. Gew. bei 0° zu $1,1160$, bei 25° zu $1,1013$.

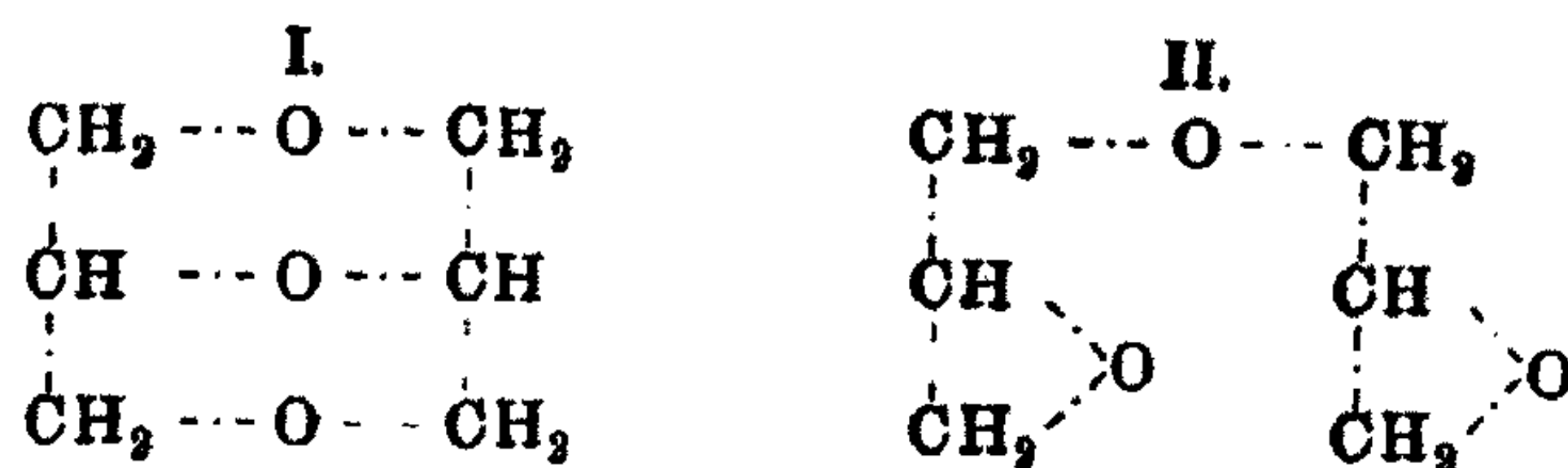
Zwei Elementaranalysen gaben mir die folgenden Ziffern:

0,1419 Grm. gaben $0,3015 CO_2$ und $0,1048 H_2O$,
0,2586 Grm. gaben $0,521 CO_2$ und $0,1811 H_2O$.

	gefunden		berechnet
C =	55,22	54,94	55,38
H =	7,82	7,77	7,69.

Diese Analysen stimmen besser mit der Formel $C_6H_{10}O_3$ überein, wie die von Linnemann und Zotta und von Tollens ausgeführten.

Nun sind aber für eine derartige Verbindung zwei rationelle Formeln denkbar, bei der einen finden, wenn man sich der von Baeyer eingeführten Ausdrücke bedient, drei äussere Sauerstoffbindungen statt, bei der zweiten eine äussere und zwei innere.



Mir schien die Formel II. die wahrscheinlichere zu sein, nach welcher die Verbindung als Glycidäther bezeichnet werden kann.

Um für diese Ansicht einige Anhaltspunkte zu gewinnen, wurde die Substanz mit wässriger Salzsäure, welche sich unter Erwärmung damit mischt, mit fünffach Chlorphosphor und mit nascirendem Wasserstoff behandelt, ohne dass jedoch Resultate erhalten wurden, die bestimmte Schlüsse zulassen. Wegen Mangel an Material konnte ich diese Versuche nicht weiter ausdehnen und verzichte jetzt auch vor der Hand auf eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes, da Linne-
mann und Zotta sich das Studium des wahrscheinlich mit meinem Product identischen, sogenannten Glycerinäther vorbehalten haben.

269. L. de Koninck & P. Marquart: Berichtigung zu der Note über das Bryonicin.*)

(Eingegangen am 1. December.)

Im Laufe des vorigen Jahres hatten wir Gelegenheit, über eine Substanz zu berichten, die wir für neu hielten und der wir den Namen Bryonicin beilegten. Kurze Zeit nach der Veröffentlichung unserer Versuche kamen wir zu der Ueberzeugung, dass unsere Substanz mit Nitronaphtalin identisch sei.

Der damals in der Marquart'schen Fabrik thätige Chemiker hatte uns wiederholt versichert, das uns übergebene Präparat direct aus der Wurzel der *Bryonia dioica* erhalten zu haben, und so konnten wir nicht zu dem Gedanken kommen, dasselbe mit Nitronaphtalin, einem so wenig mit dem Pflanzenreiche zusammenhängenden Körper zu vergleichen.

Wir haben es unterlassen, damals gleich unsere neuen Beobachtungen mitzutheilen, weil wir zwei Möglichkeiten im Auge hatten, die wir zuerst durch den Versuch entscheiden wollten: Entweder die uns übergebene Substanz stammte gar nicht aus der Wurzel der *Bryonia dioica*, oder aber es fand sich in derselben ein Körper, der bei den gerade gegebenen, uns unbekannt gebliebenen Bedingungen Nitronaphtalin liefert.

Um diese Frage zu entscheiden, hatten wir die Verarbeitung einer

*) Diese Berichte III. S. 281.

neuen Portion Wurzeln unternommen, allerdings ohne ein Resultat zu erhalten.

Heute sehen wir uns zu dieser Berichtigung durch die „Observations“ eines Hrn. A. H. Naquet veranlasst. — In dieser in einer Form, welche in der Wissenschaft wohl wenig üblich ist, veröffentlichten Bemerkung zieht Hr. Naquet eine Parallele zwischen den Eigenschaften des Nitronaphtalins und denen des sogenannten Bryonicins, welche wir schon lange selbst gezogen und durch Versuche bestätigt hatten.

Hiermit haben wir, abgesehen von dem Namen, welchen wir der Substanz beigelegt, und dem Ursprunge, den wir nach wiederholten Versicherungen in gutem Glauben angenommen hatten, nichts zu berichtigen.

Sämmtliche Eigenschaften, welche wir von dem Bryonicin und dessen Derivaten beschrieben hatten, sind wörtlich auf das Nitronaphtalin und dessen Derivate zu übertragen. Der von uns angegebene Schmelzpunkt ist richtig, und beziehen sich die von Laurent und Gerhardt gemachten Angaben — der Schmelzpunkt des Nitronaphtalin liege bei 43° C., und das Thermometer stiege im Erstarrungsmoment auf 53° — nur auf eine unreine Substanz, wie dies ja auch schon aus den Beobachtungen genannter Chemiker selbst hervorgeht.

Lüttich und Bonn, im November 1871.

270. Julius Thomsen: Irrthümer in der Abhandlung: Mesure de propriétés explosives du chlorure d'azote, par MM. H. Sainte-Claire Deville et P. Hautefeuille.

(Eingegangen am 1. Decbr.)

In Compt. rendus 69, 150 haben die HH. Sainte-Claire Deville und Hautefeuille eine Untersuchung über die bei der Zersetzung des Chlorstickstoffs sich entwickelnde Wärmemenge mitgetheilt. Diese ist nach zwei Methoden bestimmt, einerseits durch Zersetzung des Salmiaks durch Chlorwasser, anderseits durch Zersetzung des Salmiaks durch unterchlorige Säure. Die nach den beiden Methoden bestimmten Zahlen, 37778 und 38477° (S. 157 unten steht durch einen Druckfehler 38777), stimmen unter sich sehr gut überein, und da die beiden Bestimmungen nach zwei calorimetrischen Methoden, die erste mit einem gewöhnlichen Calorimeter, die zweite mit dem Quecksilbercalorimeter nach Favre und Silbermann erhalten worden sind, könnte man geneigt sein, einerseits der Bestimmung einen gewissen Grad von Genauigkeit beizulegen, anderseits daraus den Schluss zu ziehen, dass die Angaben des Quecksilbercalorimeters genau sind, was ich stets bestritten habe.

Leider haben sich bei der Berechnung der Versuche verschiedene Irrthümer eingeschlichen, nach deren Beseitigung die Uebereinstimmung der beiden Resultate gänzlich verschwindet und eine Differenz von 30 Procent zwischen den beiden Resultaten sich herausstellt.

In dem ersten Versuche reagirt Chlorwasser auf Salmiak in wässriger Lösung; die Reaction lässt sich durch die Schema



ausdrücken, und die Wärmeentwicklung ist aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$(\text{N}, \text{Cl}^3) + 3(\text{H}, \text{Cl}, \text{Aq}) - (\text{N}, \text{H}^3, \text{Aq}) - (\text{NH}^3 \text{Aq}, \text{HClAq}) - 6(\text{Cl}, \text{Aq}) = 10854^\circ$$

oder nach den von D. und H. angenommenen Werthen:

$$(\text{N}, \text{Cl}^3) + 123786 - 31464 - 27766 - 15924 = 10854^\circ,$$

woraus hervorgeht, dass

$$(\text{N}, \text{Cl}^3) = -37778^\circ.$$

Die von D. und H. benutzten Zahlen sind aus den bekannten Bestimmungen von Favre und Silbermann entnommen, mit Ausnahme der Zahlen 15924 und 10854°, welche das Resultat ihrer Untersuchung sind.

Die eine der benutzten Zahlen beruht aber auf einem Irrthum. Nach Favre und Silbermann ist nämlich (NH³Aq, HClAq) nicht 27766 sondern 13536° (nach meinen Bestimmungen 12270°). Der Irrthum scheint daraus entsprungen zu sein, dass die Verfasser nicht die von Favre und Silbermann in den Tafeln, Ann. de chimie et de phys. III, 37, Seite 494, zusammengestellten Resultate benutzt haben, sondern aus einer auf der Seite 421 und 422 desselben Bandes angegebenen Zahl den gesuchten Werth berechnet haben. Es steht nämlich hier: „L'inspection du tableau montre qu'en unissant l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque à l'état de dissolution étendue, on obtient 519 unités de chaleur par gramme de sel ammoniac formé et demeurant en dissolution.“ Multiplicirt man die Zahl 519° mit dem Molekül des Salmiaks 53,5, dann erhält man die von Deville und Hautefeuille benutzte Zahl 27766°. Nun ist aber leider hier und auf der nächsten Seite der Annalen eine Verwechslung eingetreten, denn die Zahl 519 gilt nicht für 1 Gramm Salmiak, sondern für 1 Gramm Ammoniumoxyd, cfr. die Tafel Seite 419, wo für 1 Gr. Ammoniumoxyd 520,6 steht. Dass Seite 421 die Zahl 519 anstatt 520,6 steht, ist eine fernere Verwechslung in der Abhandlung von F. und S.; denn 520,6 multiplicirt mit 26, welches das Gewicht des Aequivalents oder des halben Moleküls des Ammoniumoxyds ist, giebt eben 13536 oder die in den Tafeln Seite 494 enthaltene Zahl.

Anstatt des von Deville und Hautefeuille benutzten Werthes

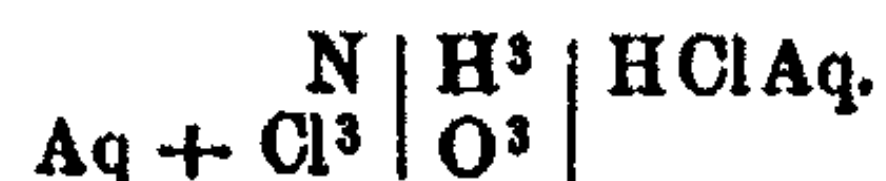
$(\text{NH}^3 \text{Aq}, \text{HClAq}) = 27766^\circ$, muss man demnach den Werth 13536 in die Rechnung einführen, und dadurch wird das Resultat

$$(\text{N}, \text{Cl}^3) = -52008^\circ,$$

während die HH. Deville und Hautefeuille -37778° als Resultat erhalten.

Da die Verfasser die Zersetzung des Salmiaks durch Chlorwasser vollzogen haben, war es nothwendig die Wärmeentwicklung bei der Absorption durch Wasser zu bestimmen. Die Verfasser finden $(\text{Cl}, \text{Aq}) = 2654^\circ$. Ueber den Einfluss dieser Grösse aufs Resultat sind sie aber ganz im Unklaren. Es heisst Seite 154 in der Anmerkung: „Le résultat final sera d'ailleurs indépendant de cette valeur, qui figure dans les calculs comme correction additive et comme correction soustractive.“ Dass dieses nicht der Fall ist, ergibt sich aus der von mir oben aufgestellten, exacten Zersetzungsgleichung, wo $6(\text{Cl}, \text{Aq})$ mit dem nämlichen Vorzeichen figuriren und mit 15924° aufs Resultat influiren. Meine Formel ist aber nur ein exacter Ausdruck für die von den Verfassern in raisonnirender Form gemachte Berechnung, wo der Einfluss der einzelnen Grössen aufs Resultat sich durch den Text verhüllt. Hätten die Verfasser meine schon vor vielen Jahren (Pogg. Ann. 88, 349) in die Wissenschaft eingeführte, exacte Methode der Zergliederung der Wärme-phenomene benutzt, wären sie nicht in diesen Irrthum gerathen.

Die zweite von den Verfassern ausgeführte Bestimmung der Zersetzungswärme des Chlorstickstoffs beruht auf der Zersetzung des Salmiaks durch unterchlorige Säure in wässriger Lösung. Indem ich hier mit den Verfassern die Aequivalentformeln benutzen werde, ist die Reaction:



Die thermische Reaktionsgleichung wird demnach, indem ich, mich ganz an die von den Verfassern benutzte Zergliederung anschliessend, die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf die unterchlorige Säure ausser Betracht lasse, folgende:

$$\begin{aligned} (\text{N}, \text{Cl}^3) + 3(\text{H}, \text{O}) - (\text{N}, \text{H}^3) - 3(\text{Cl}, \text{O}, \text{Aq}) - (\text{NH}^3, \text{HClAq}) &= 40967^\circ \\ + 80658 \quad + 22110 \quad - 23324. & \end{aligned}$$

Die unter der Formel angegebenen Zahlen sind die von den Verfassern benutzten und von Favre und Silbermann angegebenen Werthe, und aus diesen resultirt dann

$$(\text{N}, \text{Cl}^3) = -38477^\circ.$$

Zergliedern wir aber die letzte dieser Reactionen, so erhalten wir

$$(\text{NH}^3, \text{HClAq}) = (\text{NH}^3, \text{Aq}) + (\text{NH}^3 \text{Aq}, \text{HClAq}),$$

nun ist aber nach Favre und Silbermann die erste der Reaction

der rechten Seite der Gleichung 8743° und die zweite 13536° (Ann. de Ch. et de Phys. III, 37, S. 413 u. 494); es wird demnach

$$(\text{NH}_3, \text{HClAq}) = 8743^\circ + 13536^\circ + 22279^\circ,$$

während die Verfasser 23324° für diese Reaction benutzten. Dass hier wiederum ein Irrthum stattfindet, ist zweifellos, und wahrscheinlich ist auch hier die Verwechslung einiger Zahlen die Ursache.

Nach dieser zweiten Methode würden die HH. Deville und Hautfeuille durch richtig geführte Berechnung demnach

$$(\text{N}, \text{Cl}^3) = -39522^\circ$$

gefunden haben, während die erste Methode, ebenfalls nach Beseitigung der Fehler,

$$(\text{N}, \text{Cl}^3) = -52008^\circ$$

geben würde. Die letzte Zahl ist aber etwa 30 Procent grösser als die erste, so dass jede Uebereinstimmung verschwindet.

Die durch Benutzung fehlerhafter Zahlen zufälligerweise entstandene grosse Uebereinstimmung in den nach diesen zwei Methoden und mit verschiedenen Calorimetern erreichten Resultaten, mag für Manchen eine Beruhigung mit Rücksicht auf die Genauigkeit der Quecksilbercalorimeter gewesen sein; nach dem aber, was ich hier entwickelt habe, wird wohl Niemand sich wundern, dass ich die von mir nachgewiesenen Nichtübereinstimmungen in den von denselben Beobachtern erhaltenen Resultaten als eine fernere Stütze betrachte für meine oft ausgesprochene Meinung, dass das Quecksilbercalorimeter für genaue calorimetrische Bestimmungen, wie es die Thermochemie fordert, unbrauchbar ist und dass die Resultate, welche mit diesem Calorimeter erreicht sind, nur ein sehr geringes Zutrauen verdienen.

Ich habe in dieser Mittheilung ganz die von Favre und Silbermann bestimmten Werthe benutzt, weil sie die Grundlage der Berechnungen der HH. Deville und Hautfeuille bilden. Man mag aber daraus nicht den Schluss ziehen, dass ich diese Zahlen als richtig erkenne; im Gegentheil werde ich in einer späteren Mittheilung meine Bestimmungen der Wärmetönung der hier benutzten Reactionen mittheilen, und es wird sich zeigen, dass auch in diesen Zahlen bedeutende Abweichungen stattfinden.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, November 1871.

271. Heinr. Baumhauer: Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Mononitronaphtalin.

(Eingegangen am 2. December.)

Vor einiger Zeit*) habe ich die Einwirkung von Brom- und Chlorwasserstoff auf Mononitrobenzol untersucht. Ich fand dabei, dass der Wasserstoff der beiden Säuren die Nitrogruppe des Nitrobenzols in die Amidogruppe überführt, und dass die hierbei freiwerdenden Elemente Brom und Chlor auf das entstandene Anilin substituierend einwirken. Ich erhielt bei der Anwendung von Bromwasserstoff in concentrirter wässriger Lösung (bei 185° C.) hauptsächlich Di- und Tribromanilin, bei der von Chlorwasserstoff (bei 245° C.) hauptsächlich Dichloranilin.

Es schien mir interessant, auch die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Mononitronaphtalin zu studiren, und ich gebe im Folgenden kurz die dabei erlangten Resultate, welche ich freilich augenblicklich nicht durch quantitative Analysen zum Abschluss bringen kann.

Dennoch lässt sich aus den beobachteten Thatsachen mit ziemlicher Sicherheit der Gang der Reaction erkennen. Es wurden gleiche Volume reinen Mononitronaphtalins und wässriger Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 195° C. erhitzt. Beim Oeffnen entwichen Gase, welche vorzugweise aus Stickoxyd (resp. Untersalpetersäure) bestanden. In den Röhren war eine weiche, braune Masse enthalten, welche bei Behandlung mit wenig Aether einen festen, weissen Körper und eine rothe Lösung lieferte. Es zeigte sich indess kein Product, welches basische Eigenschaften besessen hätte. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erscheint der feste Körper in kleinen, weissen Krystallen, die sich bald bräunlich färben. Er schmilzt bei ungefähr 110° C., indess war der Schmelzpunkt nicht ganz constant, so dass ich vielleicht mit einem Gemenge zu thun hatte. Er zeigte beim Erhitzen mit Natronkalk und Versetzen der Lösung mit Silbernitrat eine deutliche Reaction auf Brom. Der flüssige, in Aether gelöste Körper wurde von Aether befreit und über Chlorcalcium destillirt. Ich erhielt nach wiederholter fractionirter Destillation ein gelblich gefärbtes Oel, welches zwischen 275° und 295° C. siedete. Dieses Oel enthält eine beträchtliche Menge Brom, lässt jedoch beim Erhitzen mit Natrium und nachherigen Prüfen auf Cyan ebenso wenig wie der feste Körper einen Gehalt an Stickstoff erkennen. Was den Verlauf der Reaction anbetrifft, so denke ich mir denselben folgendermassen:

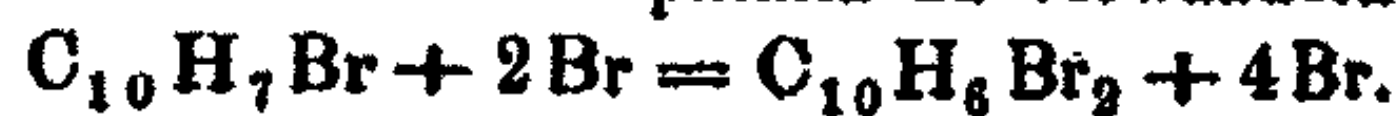
Die Nitrogruppe tritt aus und wird nicht wie bei Nitrobenzol in

*) S. Ann. Chem. Pharm. VII. Suppl. 204.

NH₂ übergeführt. Dieser Process lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:



Sind auf diese Weise zwei Moleküle Nitronaphtalin zersetzt, so reichen die beiden freigewordenen Bromatome hin, um ein Molekül Monobromnaphtalin in Bibromnaphtalin zu verwandeln:



Die erhaltenen Producte lassen sich ziemlich leicht in dieser Weise deuten. Sie enthalten beide keinen Stickstoff, wohl aber Brom. Die Flüssigkeit siedet bei 275—295°. Nach C. Glaser siedet reines Monobromnaphtalin bei 285° C. Der feste Körper schmilzt allerdings bei etwa 110° C., während Glaser zwei Modificationen des Bibromnaphtalins erhielt, deren Schmelzpunkte bei 81° und 76° lagen. Doch könnte das betreffende Product, wie gesagt, ein Gemenge verschiedener Bromnaphtaline oder auch eine dritte Modification des Bibromnaphtalins sein. Ohne Zweifel erklärt obige Gleichung die Reaction in einfacher und nicht unwahrscheinlicher Weise.

272. Heinr. Baumhauer: Der Erstarrungspunkt des Broms.

(Eingegangen am 2. December).

Es ist auffallend, dass selbst in den neuesten Lehrbüchern der Chemie die Angaben über verhältnissmässig leicht zu ermittelnde Thatsachen oft bedeutend differiren. Dies gilt beispielsweise für den Erstarrungspunkt des Broms, und zwar soll derselbe nach Einigen bei — 7° C., nach Anderen bei — 18° bis — 25° liegen. Roscoe giebt in seinem kurzen Lehrbuche der Chemie (1871) — 22° C., v. Gorup-Besanez (1871) — 7,3° C. an. Dies veranlasste mich, den Erstarrungspunkt noch einmal zu bestimmen, wobei ich denselben bei — 24,5° C. liegend fand. Das feste Brom bildet nicht etwa eine bleigraue, sondern eine rothbraune, krystallinische Masse. Die Angabe, der Erstarrungspunkt liege bei — 7,3° C., rührt wahrscheinlich von der Anwendung eines nicht trocknen Productes her, da die Gegenwart von Wasser durch Bildung von Bromhydrat den Erstarrungspunkt bedeutend erhöht. Meiner Ansicht nach wäre es erwünscht, wenn noch mehrere derartige Thatsachen gelegentlich neuerdings festgestellt würden, da sonst fortwährend Irrthümer aus den älteren in die neuen Lehrbücher übergehen.

273. L. Carius: Ueber Phenakonsäure und Fumarsäure.

(Eingegangen am 5. Decbr.)

In Folgendem theile ich aus meiner Arbeit über Phenakonsäure und Trichlorphenomalsäure vorläufig eines der erhaltenen Resultate mit. Indem ich die verschiedenen Salze der Phenakonsäure mit Kalium und Natrium im Grossen darstellte, um wo möglich Doppelsalze (die ich früher nicht erhielt) sowie das Verhalten jener Salze bei stärkerm Erhitzen zu untersuchen, erhielt ich ein saures Salz, welches ich früher seiner Bildung nach für $C_6H_4K_2O_6$ hielt. Es ist leicht in reinem Zustande darstellbar, wenn man eine Lösung von neutralem Salz und freier Säure im Verhältniss: $(C_6H_3K_3O_6)_2 + (C_6H_6O_6)$ mischt und zur Krystallisation verdampft. Es krystallisirt ein schwer lösliches Salz, während die Mutterlauge das neutrale, sehr leicht lösliche Salz enthält, woraus also schon folgt, dass das erste Salz nicht das gewünschte, sondern ein an Kalium ärmeres sein muss. Die Analyse des gereinigten, sauren Salzes ergab:

	Mittel.	Ber. für $C_{12}H_9K_3O_{12}$
Kohlenstoff . .	31,00	31,15
Wasserstoff . .	2,18	1,95
Kalium	25,15	25,39
Sauerstoff . . .	—	41,53
		<u>100,00</u>

Man sieht, dass diese Zusammensetzung einer ganz unerwarteten Formel $C_{12}H_9K_3O_{12}$ oder auch $C_4H_3KO_4$ entspricht. Das Salz krystallisirt in dicken, monoklinen (?) Tafeln, ist in kaltem Wasser schwer löslich, die Lösung reagirt sauer; unter 180° verliert es nicht an Gewicht, darüber zersetzt es sich langsam.

Ausser diesem Salze habe ich das neutrale Kaliumsalz dargestellt, es bildet leicht lösliche, säulenförmige Krystalle, deren Lösung alkalisch reagirt, und besitzt bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_6H_3K_3O_6$, und ferner das schon früher*) beschriebene zweifachsaure Salz: $C_6H_5KO_6$. Letzteres krystallisirt in nadelförmigen Prismen, ist sehr schwer löslich (2,66 Th. in 100 Th. Wasser bei $19^\circ,5$), in Alkohol fast nicht löslich, und verändert beim Kochen damit seine Zusammensetzung nicht. Der einzige Unterschied von meinen frühern Angaben fand im Krystallwassergehalt statt, indem das jetzt dargestellte Salz bei 100° nur 1 bis 3 pCt. Wasser verlor, also wohl wasserfrei krystallisirte. Ueber 180° verliert das Salz sehr allmählich unter Graufärbung an Gewicht.

Bezüglich der Darstellung des sauren Salzes $C_4H_3KO_4$ erwähne

*) S. Ann. Chem. Pharm. Bd. 142, S. 154.

ich noch, dass dieselbe nicht gelingt, wenn Lösungen von $C_6H_3K_2O_6$ und $C_6H_5KO_6$ gemischt werden, sondern diese beiden fast ganz wieder unverändert auskrystallisiren.

Die Existenz dieses sauren Salzes veranlasste mich, die Vergleichung der Kalium-Salze mit denen der Fumarsäure anzustellen. Reine Fumarsäure wurde in derselben Weise und nach denselben Gewichtsverhältnissen wie bei der Phenakonsäure in saure Salze verwandelt. Ich erhielt unter gleichen Umständen dieselben beiden sauren Salze von gleicher Zusammensetzung und gleicher Krystallform, wie die aus Phenakonsäure. Das eine dieser Salze ist bekannt: $C_4H_3KO_4$, und ich füge den Angaben von Winkler nur hinzu, dass ich es wasserfrei krystallisirt erhielt. Das zweite Salz besitzt die Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}K_2O_{12}$ oder $C_6H_5KO_6$, welche durch die Analyse mehrfach bestätigt wurde; es ist daher wahrscheinlich die Verbindung: $(C_4H_3KO_4)_2$, $C_4H_4O_4$, wo dann nur seine Beständigkeit (z. B. auch gegen kochenden Alkohol) auffallend erscheint.

Indem ich seit Kurzem diese lange begonnene und unterbrochene Arbeit über Phenakonsäure, Fumarsäure und Trichlorphenomalsäure wieder fortsetze, stütze ich auf die mitgetheilten Thatsachen keine Schlüsse, als dass hiermit nachgewiesen ist, dass die Phenakonsäure identisch mit Fumarsäure ist. Die Molekulargrösse der Phenakonsäure war früher gestützt: 1) auf ihre Entstehung aus Trichlorphenomalsäure, $C_6H_7Cl_3O_6$, 2) auf die Existenz des sauren Salzes $C_6H_3KO_6$, und 3) auf die Dampfdichtebestimmung des leider ziemlich unbeständigen Chlorides $C_6H_3O_3Cl_3$. Ich hoffe besonders durch vollständige Untersuchung der Trichlorphenomalsäure Gewissheit zu erhalten, deren mühsame Darstellung diese vorläufige Mittheilung veranlasst.

Marburg den 3. Decbr.

Correspondenzen.

274. V. von Richter: Die Chemie auf der russischen Naturforscher-Versammlung in Kiew.

Kurze Zeit, nachdem im Nordwesten Europa's in Edinburg die British Association ihre Jahresversammlung abgehalten, versammelten sich auch im fernen Südosten — in Kiew — die russischen Jünger der Naturwissenschaft zu gemeinsamer Berathung und Pflege ihrer Wissenschaft. So hat das Institut der Naturforscher-Versammlungen, welches vor 45 Jahren in Deutschland ins Leben trat, bald darauf in England angenommen wurde, auch in Russland einen Schössling ge-

trieben, dessen kräftige Entwicklung und befruchtende Wirkung auf Wissenschaft und Praxis nicht ausbleiben können.

Die erste, allgemeine russische Naturforscher-Versammlung — mehrere locale hatten schon früher, namentlich in Kiew, stattgefunden — trat Ende des Jahres 1867 in St. Petersburg zusammen, wo sie sich auf festen Grundlagen constituirte. Das Verdienst, das Zustandekommen dieser Versammlungen angeregt und erwirkt zu haben, gebührt, laut den Protocollen der Versammlung, dem Hrn. Professor C. Kessler, derzeitigem Rector der St. Petersburger Universität. Nachdem die zweite Naturforscher-Versammlung im Jahre 1869 in der alten Czarenstadt Moskau getagt, trat die dritte Versammlung in Kiew, der alten Hauptstadt der russischen Grossfürsten Ende August dieses Jahres zusammen. Die Wahl dieser Stadt zum dritten Versammlungsort war naturgemäss gegeben. Hauptstadt von Kleinrussland, Centrum der hier hoch entwickelten Runkelrüben-Industrie, auf der Grenze zwischen der Waldregion Mittel-Russlands, an dem mächtigen Dnieperstrome, der natürlichen Wasserstrasse zwischen Nord und Süd gelegen, bietet sich Kiew gerade als geeigneter Centralpunkt dar, um von hier aus durch Concentrirung der geistigen Kräfte der Naturwissenschaft einen mächtigen Einfluss auszuüben auf jene weiten südlichen Schwarzerdegefilde, die mit ihren Mineral- und Bodenschätzen nur des befruchtenden Impulses harren, um zu reichem Leben emporzublühen. Andererseits übten das rege wissenschaftliche Leben der dortigen Universität und die schöne landschaftliche Lage Kiew's eine starke Anziehung auf die Jünger der Naturwissenschaft, so dass die diesjährige Versammlung sich zu einer sehr besuchten und angeregten gestaltete. Namentlich erfreute sich auch die chemische Section eines lebhaften Verkehrs. Da es mir nicht gegönnt war, dieser Versammlung leizuwohnen, über die meisten Mittheilungen bis jetzt fast nur kurze Protocolle vorliegen, muss ich mich beschränken, Ihnen ein allgemeines Bild der chemischen Verhandlungen zu entwerfen, indem ich nur einzelne vollständigere und hervorragendere Mittheilungen näher bespreche, das Referat über andere späteren Correspondenzen überlassend — sobald ausführlichere Publicationen darüber erschienen sind.

Der allgemeine Charakter der Versammlung war weniger durch die Zahl neuer Mittheilungen gegeben, als durch lebhafte theoretische Discussionen, — wie das sich bei den weiten, sonst die einzelnen Forscher trennenden Entfernungen naturgemäss ergibt.

Hr. Markownikoff diskutirte die Frage über die Molekularverbindungen. Aus einer allgemeinen Uebersicht des Verhaltens der chemischen Körper zog er den Schluss, dass das Zerfallen einzelner bei erhöhter Temperatur keinen Grund abgebe, dieselben als Molekularverbindungen in eine besondere Gruppe abzutrennen. Jeder

Körper ist nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen beständig. Eine Grenze zu ziehen zwischen physikalischen und chemischen Veränderungen ist nicht möglich. Es folgt hieraus, dass die Atomigkeit der Elemente keine beständige sei, sondern je nach den Bedingungen in weiten Grenzen variiren könne. Eine solche Vorstellung über die Atomigkeit, meint Hr. Markownikoff, zerstöre die Grundlagen der modernen Structurtheorie, verhindere jedoch nicht, sich der früheren Vorstellungen für eine gewisse Sphäre chemischer Erscheinungen zu bedienen.

Ich erlaube mir hierzu zu bemerken, dass meiner Ansicht nach durch die Annahme der wechselnden Atomigkeit der Elemente die Grundlagen der Constitutionstheorie nicht aufgehoben, sondern nur erweitert werden, indem dadurch Verbindungen, die als sogenannte molekulare von der constanten Atomigkeit bisher nicht berücksichtigt wurden, jetzt ebenfalls dem Principe der partiellen Bindungsweise der Atome untergeordnet werden — wie das von Geuther und mehreren anderen Chemikern für viele Krystallwasserverbindungen mit Erfolg gethan ist. Dieses Princip der partiellen Bindungsweise polyvalenter Atome halte ich für das Wesentliche der Constitutionstheorie — die Anzahl der Atomvalenzen einzelner Elemente war stets eine streitige.

Aehnliche Ansichten, wie Hr. Markownikoff vertretend, führte Hr. Mendelejeff aus, dass das Krystallwasser nicht streng vom Hydratwasser getrennt werden könne. Die Bindung des ersteren werde wie die des letzteren durch das Grenzgesetz geregelt und stehe in Abhängigkeit von dem Wassergehalte der wahren Hydrate. Die Art, wie Hr. Mendelejeff den Krystallwassergehalt der Salze aus dem Wassergehalt der Bestandtheile erklärte, erregte das lebhafteste Interesse der Versammlung. So beträgt z. B. der Wassergehalt des schwefelsauren Natriums $10\text{H}^2\text{O}$, entsprechend den Hydraten $\text{NaH}^3(\text{OH})^4 = (\text{NaOH} \cdot 3\text{H}^2\text{O})$ und $\text{S}(\text{OH})^6 = (\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O})$:

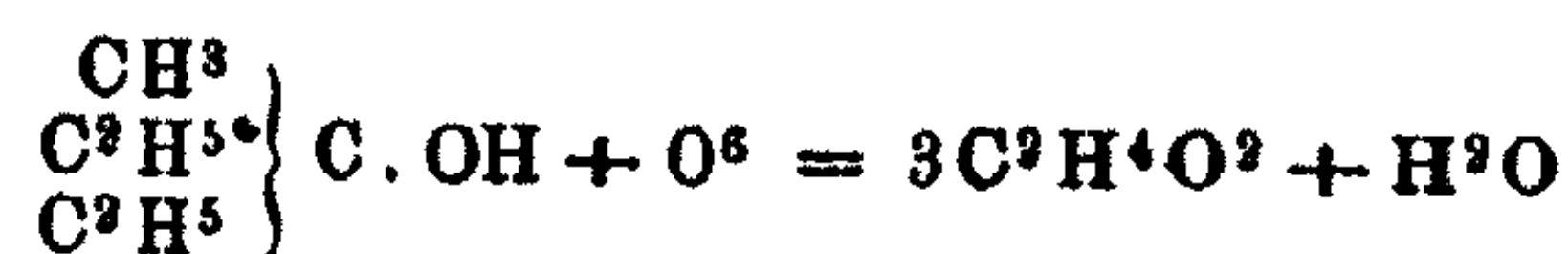
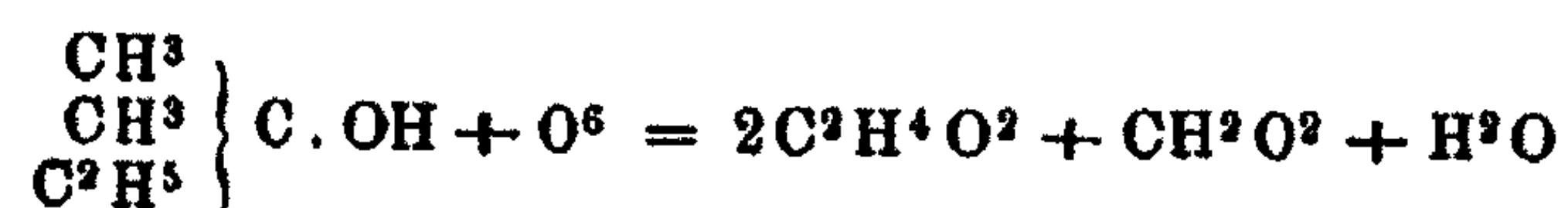
$$\text{S}(\text{OH})^6 + 2\text{NaH}^3(\text{OH})^4 = \text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}.$$

Aehnliches ergibt sich für die Alaune deren Wassergehalt von $24\text{H}^2\text{O}$ gleich ist dem der schwefelsauren Thonerde plus dem der schwefelsauren Alkalien.

Ferner wies Hr. Mendelejeff darauf hin, dass man an den Chlorverbindungen der Elemente leicht erkennen könne, dass das specifische Volum einer Verbindung nicht gleich sei der Summe der specifischen Volume der Bestandtheile. Das specifische Volum der meisten Chlorverbindungen sei nahezu gleich $n \cdot 27$ (spec. Volum des Chlors = 27), wenn die Formel der Verbindung RCl^n sei — wo R ein Element bezeichne. Das specifische Volum von TiCl^4 z. B. sei = 108.

Hr. Butlerow wies an den Oxydationsprodukten der tertiären Moleküle folgende Gesetzmässigkeit nach, die derjenigen bei der Oxy-

dation der Ketone entspricht. Bei der Oxydation der tertiären Moleküle bleibt ein Alkoholradical in Verbindung mit dem die drei Radicale zusammenhaltenden Kohlenstoffatom — und zwar das kleinste Radical, falls dieselben nicht gleich sind. Dasselbe oxydirt sich zu einer Säure $C^oH^{2o}O^2$; die beiden anderen Radicale oxydiren sich jedes für sich und geben, falls sie primäre waren, ebenfalls Säuren mit dem nämlichen Kohlenstoffgehalt. Diese Gesetzmässigkeit ist an folgenden Beispielen ersichtlich:



In den Fällen, wo Ameisensäure auftreten sollte, bildet sich natürlich Kohlensäure. Diese Gesetzmässigkeit kann man auch so ausdrücken, dass sich zuerst eines der Alkoholderivate abtrenne (und zwar das höchste, falls dieselben ungleich), die beiden restirenden aber mit dem bindenden Kohlenstoffatom ein Aceton liefern, welches sich dann nach der früher angegebenen Gesetzmässigkeit oxydirt. Es wird hierdurch das Auftreten von Acetonen bei gemässigter Oxydation erklärt.

Nun glaubte Hr. Butlerow früher gefunden zu haben, dass sich bei der Oxydation des Trimethylcarbinols neben Essigsäure Propionsäure bilde, was der gegebenen Gesetzmässigkeit widersprechen würde. Er hat daher die Oxydation desselben mit grösseren Mengen wiederholt und gefunden, dass sich dabei nicht Propionsäure, sondern Isobuttersäure bilde; diese destillirt aus dem wässerigen Gemenge mit Essigsäure zuerst über. Das Silbersalz, welches seinem Procentgehalt nach früher für Propionsäure-Silber gehalten wurde, erwies sich als ein Doppelsalz von Essigsäure und Isobuttersäure. Dasselbe wurde auch synthetisch erhalten und krystallisirt in matten, dünnen, büschelförmig gruppirten Nadeln, die ganz verschieden sind von den Silbersalzen der Essigsäure, Propionsäure und Isobuttersäure, so wie auch von dem Doppelsalz von Essigsäure und Propionsäure. Die Krystallform des Essigsäure-Silbers wird schon durch geringe Beimengungen der Isobuttersäure verändert. Die Bildung von Isobuttersäure $\left. \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array} \right\} CH.CO^2H$ aus Trimethylcarbinol als Nebenprodukt muss einer ähnlichen Umiagerung zugeschrieben werden, nach welcher auch Linnemann Derivate des Trimethylcarbinols aus Isobutylalkohol erhalten hat.

Hr. N. Beketoff theilt einige, in Gemeinschaft mit Hrn. Czernay angestellte Untersuchungen mit über die Dissociation von H^2S und H^2Se , die den Zweck hatten, eine von Hrn. Beketoff ausgesprochene Ansicht über den Einfluss des relativen Gewichts der Moleküle auf ihre Zersetzbarkeit zu prüfen. H^2S bleibt bei 210° ohne alle Zersetzung; H^2S zeigt bei 440° (Siedepunkt des Schwefels) erst Spuren von Dissociation, welche bei der Temperatur des erweichenden Glases $7\frac{1}{2}$ beträgt. Reiner H^2Se zeigte bei dem Siedepunkt des Schwefels eine Dissociation von $47\frac{1}{2}$. Es folgt hieraus, dass bei den Wasserstoffverbindungen H^2O , H^2S , H^2Se die Dissociation um so eher eintritt und um so grösser ist, als das Molekulargewicht zunimmt.

Ferner machte Hr. Beketoff die Versammlung auf einige That-sachen aufmerksam, die der angenommenen Atomigkeit des Chlors und Fluors widersprechen. So seien in den Chlordoppelsalzen des Zinns und Titans zwei Chloratome mit einander verbunden und zeigten doch einen zweiatomigen Charakter. Hr. Mendelejeff fügte hierzu bei, dass nach den Beobachtungen von Marignac ein Fluoratom in einigen Verbindungen isomorph sei, nicht mit einem halben, sondern mit einem ganzen Sauerstoffatom: $\text{R}^3\text{WO}^2\text{F}^4$, R^3NbOF^5 und R^2ZrF^6 seien isomorph.

Fräulein Anna Wolkow, welche eine der Sectionsversammlungen mit ihrem Vorsitz beehrte, theilte weitere Untersuchungen über die säureartigen Amide mit, die sie durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf die Amide der Sulfosäuren erhalten hat (siehe diese Ber. 1870, S. 869). Diese säureartigen Amide, von denen Frä. Wolkow noch mehrere dargestellt hat: $\text{N}(\text{C}^{10}\text{H}^7\text{SO}^2)(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})\text{H}$, $\text{N}(\text{C}^8\text{H}^9\text{SO}^2)(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})\text{H}$, $\text{N}(\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{SO}^2)(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})\text{H}$ — und die mit Metallen Salze bilden, geben alle mit PCl^5 Chloranhydride, z. B. $\text{N}(\text{C}^7\text{H}^7\text{SO}^2)(\text{C}^7\text{H}^5)\text{Cl}$. Ueber die Natur dieser Chloranhydride konnte noch nicht entschieden werden; sie sind jedoch nicht als Verbindungen von Nitrilen mit Säurechloranhydriden zu betrachten (z. B. $\text{C}^7\text{H}^5\text{N} \cdot \text{C}^7\text{H}^7\text{SO}^2\text{Cl}$), da sie aus diesen Componenten, so wie auch durch Einwirkung von $\text{C}^7\text{H}^5\text{O} \cdot \text{NH}^2$ auf $\text{C}^7\text{H}^7 \cdot \text{SO}^2\text{Cl}$ nicht erhalten werden können. Mit kohlensaurem Ammoniak erhitzt gaben diese Chloranhydride NH^2 -Verbindungen $[\text{N}(\text{X})(\text{X}^1)]\text{NH}^2$.

Hr. Wreden berichtete über eine neue, isomere Mesocampher-säure und ein Amidocampher-säureanhydrid $(\text{C}^{10}\text{H}^{13}(\text{NH}^2)\text{O}^3)$. Ueber diese Mittheilungen, so wie auch über Untersuchungen des Herrn Gustavson über Einwirkung von Borderivaten auf Phosphorderivate werde ich nächstens Näheres berichten.

Hr. Colley hatte früher durch Einwirkung von Chloracetyl auf Glycose einen Körper $\text{C}^6\text{H}^7(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^4\text{O}^4\text{Cl}$ erhalten, den er der Nomenclatur von Berthelot für Glycerinderivate entsprechend Aceto-

chlorhydrose benannt hat (s. Ann. de Ch. et de Ph. Ser. 4, Th. XXI, S. 376). Aus dieser Acetochlorhydrose hat nun Hr Colley durch Einwirkung von PCl_5 einen krystallinischen Körper erhalten, der 20—23 $\frac{1}{2}$ Chlor enthält, ohne Zersetzung siedet, die Polarisationssebene nach rechts dreht und nach dem Erhitzen mit Wasser auf 100° alkalische Kupferlösung reducirt. Es ist dieser Körper wahrscheinlich Triacetdichlorhydrose $\text{C}_6\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{O}_3\text{Cl}_2$.

Hr. Petrieff hat vergleichende Untersuchungen angestellt über die Azoverbindungen aus festem und flüssigem Nitrotoluol. Das Azoxytoluol aus flüssigem Nitrotoluol giebt Mono-, Di- und Trinitroderivate, während das aus dem festen Nitrotoluol nur Mono- und Dinitroazoxytoluol liefert. Ebenso sind die Bromderivate beider Azoxytoluole verschieden. Die beiden Azotoluole sind ebenfalls verschieden, geben aber identische Trinitroprodukte. Von den Hydrazotoluolen schmilzt das aus flüssigem Nitrotoluol viel höher als dasjenige aus festem Nitrotoluol. Ersteres geht bei der Oxydation sehr leicht in Azoxytoluol über und giebt mit Säuren sehr leicht Toluidinsalze — letzteres erleidet diese Umwandlungen viel schwerer. Die beiden erhaltenen Toluidine sind ganz verschieden.

Hr. Lonatschefs ky berichtete über ein krystallinisches Kamphen, das er durch Destillation von festem Terpeninöl-Monochlorhydrat mit CaO erhalten. Aus dem flüssigen Monochlorhydrat und dem festen Dichlorhydrat wurden nur flüssige Produkte erhalten. Durch Einwirkung von $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{Ag}$, $\text{C}^2\text{H}^5\text{NaO}$, $\text{Hg}(\text{OH})^2$ auf die alkoholische Lösung des festen Monochlorhydrats, sowie auch durch Einwirkung von Natriumamalgam und Ammoniak auf festes und flüssiges Monochlorhydrat gelang es nicht, aus letzteren chlorfreie Produkte zu erhalten, was die Festigkeit der Bindung von Terpen mit HCl erweist.

Das Referat über mehrere andere interessante, aber leider zu unvollständig mitgetheilte Untersuchungen der HH. Werigo, Schulatschenko, Basarow, Lagermark u. A. muss ich auf eine spätere Zeit verschieben, sobald nähere Publicationen darüber erschienen sind.

Eine Eigenthümlichkeit der Kiewer Naturforscher-Versammlung waren die combinirten Sectionssitzungen, auf welchen Fragen, die zwei oder mehrere Sectionen gemeinschaftlich berühren, verhandelt wurden. — So associirte sich die chemische Section für mehrere Sitzungen der physikalischen sowie der agronomischen Section. Von den in diesen Sitzungen behandelten Fragen mögen folgende unser Interesse beanspruchen.

Hr. Sabanejeff theilte sehr ausführliche Untersuchungen mit, die er in der Absicht unternommen, die Bodenfrage synthetisch zu lösen. Er hatte aus Thon, Kieselsäure, kohlensaurem Kalk, Eisenoxydhydrat und Dungstoffen zwölf verschiedene Mischungen dargestellt, die er auf

ihre physikalischen Eigenschaften und ihre Absorptionsfähigkeit für Chlorkalium und phosphorsaures Natron untersuchte. Er folgert aus ihnen folgende Schlüsse: 1) Die Cohäsion und Feuchtigkeitscapacität der Mischungen ist durchaus nicht proportional derjenigen ihrer Bestandtheile; 2) die Kieselsäure bildet in Berührung mit Eisenoxyd und kohlen saurem Kali theilweise Silikate und wird in kohlen saurem Natron unlöslich, 3) die Absorptionsfähigkeit für Kali hängt hauptsächlich von der Kieselsäure sowie vom kohlen sauren Kalk ab; 4) die Absorptionsfähigkeit für Phosphorsäure vergrößert sich durch Eisenoxyd, sowie besonders durch kohlen saures Kali — sie vermindert sich etwas durch Dungstoffe sowie durch Kieselsäure; 5) die Absorptionsfähigkeit von Mischungen, die alle Bestandtheile enthalten, wird weniger durch die chemischen als die physikalischen Eigenschaften der Bodenarten bedingt.

Hr. Lewitzky theilte seine Untersuchungen über die vortheilhafteste Form mit, in welcher Phosphorsäure von den Wurzeln aufgenommen wird. Aus seinen Vegetationsversuchen mit Hafer in künstlichem Boden von reinem Sand, gemengt mit den zu prüfenden Verbindungen, zieht Hr. Lewitzky folgende Schlüsse: 1) Das phosphorsaure Eisen ist diejenige Verbindung, aus welchem die Pflanzen ihre Phosphorsäure ziehen; phosphorsaure Thonerde kann ebenfalls Phosphorsäure abgeben; 2) der phosphorsaure Kalk dient nicht als Nährstoff, seine Wirkung beginnt erst dann, wenn einige Mengen desselben in phosphorsaures Eisen oder Thonerde übergegangen sind.

Hr. Tscherbatschhoff referirte die ersten Resultate seiner Untersuchungen, aus welchen sich ergibt, dass verschiedene Hydrate desselben Salzes in Lösungen als verschiedene Körper existiren können. Glasröhren wurden mit wässrigen Lösungen von schwefelsaurem Natron auf 32° und auf 35° C. erhitzt und zugeschmolzen; aus ersterem krystallisirte $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ — aus letzterem $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. Ähnliche Resultate wurden für Na^2CrO^4 und andere Salze erhalten. Es ergab sich, dass $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ über $33,5^{\circ}$ C., $\text{Na}^2\text{CrO}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ über 30° C. nicht existiren können, sondern in die Hydrate $\text{Na}^2\text{XO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ übergehen.

Aus dieser kurzen, unvollständigen Uebersicht über die vielseitig anregenden Verhandlungen der diesjährigen Kiewer Versammlung glaube ich, dass der Schluss abgeleitet werden könne, welcher sich für alle Theilnehmer ergab, dass das Institut der Naturforscher-Versammlungen in Russland auf einem fruchtbaren und vorbereiteten Boden aufgegangen ist

St. Petersburg, im November 1871.

275. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

907. E. W. Newton, London. (Für R. Spencer, New-York.)
„Pyrometer.“ Datirt 5. April 1871.

Das zum Instrumente verwendete Material ist Iridium, eingeschlossen in feuerfestem Thon.

916. C. Harding, Liverpool. (Für G. Gray, Boston, Ver. Staaten.)
„Gährungsmischung.“ Datirt 6. April 1871.

Reine Hopfenhefe mit etwas Mehl zu einem Kuchen vermengt, der Kuchen getrocknet, zerrieben, mit Getreidekörnern vermengt, im Verhältniss von 1 Gewichtsth. Hefe auf 120 Gewichtsth. Korn, und sodann zu Mehl vermahlen, giebt eine gute Gährungsmischung, welche mit etwas warmem Wasser angerührt, dem Brodteige zuzusetzen ist. Beim Mahlen des Getreides muss achtgegeben werden, dass die Temperatur nicht viel über 30° steige.

921. H. Sprengel, London. „Gefahrlose Explosivkörper.“
Datirt 6. April 1871.

Die Erfindung beruht auf dem bekannten Principe, den oxydirenden Theil des Explosivkörpers von dem verbrennlichen Theile getrennt zu halten bis zum Zeitpunkte, wo die Wirkung der chemischen Verbindung beider Körper verlangt wird. Der Erfinder wendet den oxydirenden Constituenten in flüssigem Zustande, den combustiblen in festem an, oder auch Beide in flüssigem Zustande.

948. W. B. Woodbury, England. (Für G. Smith, Paris.)
„Hygrometer und Barometer.“ Datirt 11. April 1871.

Papierstreifen werden in concentrirter Lösung eines Kobaltsalzes, dem ein wenig Kochsalz und arabisches Gummi zugesetzt worden, getränkt. So bereitetes Papier ist blau in trockener Atmosphäre, zeigt aber verschiedene Tinten von Blau zu Rosenroth in mehr oder weniger feuchter Luft. Es hat die letztere Farbe in sehr nasser Atmosphäre.

965. G. Siemssen, Stockholm. „Pyrometer.“
Datirt 12. April 1871.

Das Instrument besteht aus einer Luft einschliessenden Kammer, die mit einem Quecksilber enthaltenden Gefässe in Verbindung ist, welches Gefäss mit einer langen, vertical stehenden Barometerröhre versehen ist. Wird nun die Kammer der Einwirkung von Hitze ausgesetzt, so wird das Quecksilber in die Röhre hinaufgetrieben. Aus der, an der graduirten Röhre abzulesenden Höhe der Quecksilbersäule wird die Hitze bemessen.

972. D. Jackson, London. „Schwefelsäure-Fabrikation.“

Datirt 12. April 1871.

Die Hauptverbesserung in dieser Methode ist, dass die Anwendung der Bleikammern unnöthig ist; ferner, dass schweflige, salpetrige Säure u. s. w. am Entweichen verhindert werden. Die Details der Methode sind noch nicht veröffentlicht.

987. C. Morfit, Baltimore. „Behandlung von Phosphaten.“

Datirt 13. April 1871.

Dies bezieht sich auf die Darstellung reinerer Produkte aus Knochenasche, mineralischen Phosphaten u. dergl.

991. H. H. Murdoch, London. (Für E. Röttger, Lille.)

„Kühlapparat.“ Datirt 14. April 1871.

Die niedrige Temperatur wird durch das Ausdehnen comprimierter Luft erzeugt. Um dieses Princip so ökonomisch wie möglich auszuführen, muss die Ausdehnung der verdichteten Luft unter einem, der Expansionskraft gleichen Drucke stattfinden. Der Mechanismus der Kühlvorrichtung kann nicht wohl abgekürzt gegeben werden.

995. J. Townsend, Glasgow. „Behandlung thonerdehaltiger

Phosphate.“ Datirt 14. April 1871.

Das Material, auf dessen Verarbeitung das Patent sich bezieht, enthält etwa 40 Procent Phosphorsäure und halb so viel Thonerde. Durch Zusatz von Aetznatron oder Kali und Erhitzen werden die entsprechenden Phosphate gebildet und von der phosphorsauren Thonerde getrennt. Aus diesen kann nach Verlangen Phosphorsäure, Thonerde, Natron- und Kali-Aluminat, phosphorsaurer Kalk u. s. w. erzeugt werden.

1009. A. M. Clark, London. (Für N. B. Rice, East-Sagina, V. St. und W. S. Driggs, New-York.) „Behandlung von Knochen, Horn u. s. w.“

Datirt 15. April 1871.

Der Process bezweckt die Abscheidung der in obigen Substanzen enthaltenen Körper, wie Gelatine, Phosphate u. s. w. Zur Lösung der Knochen und resp. Absonderung der Gelatine wird dreibasische Phosphorsäure angewendet. Aus der von der Gelatine decantirten Lösung kann die Phosphorsäure zusammen mit der in dem Rohmaterial enthaltenen, auf die gewöhnliche Weise extrahirt werden. Die Patent-Inhaber geben Schwefel- und schwefliger Säure den Vorzug.

1010. A. G. Day, Seymour, V. St. „Surrogat-Kautschuck.“

Datirt 15. April 1871.

Eine Mischung von 7 Gewichtsth. Baumwollensamenöles, 7 Th.

Leinsamenöles, 4 Th. Asphalts, 4 Th. Kohlentheers und 5 Th. Schwefels, 4 bis 5 Stunden auf etwa 160° C. erhitzt, giebt eine, dem Kautschuck ähnliche, elastische Substanz.

1038. W. R. Lake, London. (Für E. A. Goodes, Philadelphia, V. St.)
„Photographiren auf Glas.“ Datirt 20. April 1871.

Die Glasplatte wird mit Brom-Jod-Collodium überzogen, in ein Silberbad getaucht und so zubereitet in die Camera gebracht. Das darauf producirt Bild wird durch Pyrogallussäure entwickelt, und nun taucht man die Platte in eine Lösung von Cyankalium oder unterschwefligsaurem Natron, wäscht sie, trocknet und brennt sie endlich in einem Muffelofen. Nach Abkühlen wird die Platte in Wasser gelegt und das auf ihrer Oberfläche sich abscheidende, braune Pulver gewaschen. In dieser Weise erhält man permanente farbige Photographien auf Glas.

1042. A. L. Normandy, London. „Kühlapparat.“
Datirt 20. April 1871.

Das Princip dieses Apparates ist dasselbe wie jenes in Patent 991 (1871) specificirte, doch die mechanische Vorrichtung ist eine andere.

1066. T. Rowan, Glasgow. „Stahlbereitung.“
Datirt 22. April 1871.

Die beim Rösten von Kupferpyriten resultirenden, eisenhaltigen Rückstände werden durch Erhitzen mit Kohle zu schwammigem Schmiedeeisen reducirt, und dieses wird dann durch Cämentiren in Stahl überführt.

1071. J. Paterson, Schottland. „Papierbrei.“
Datirt 22. April 1871.

Dem Papierbrei wird, bevor man ihn dem Bleichen unterwirft, Eichenrinde, Sumach, Catechu oder sonst eine gerbfähige Substanz zugesetzt. Es soll hierdurch eine Ersparniss an Bleichkalk bewerkstelligt werden.

Berichtigungen.

In No. 15 Seite 821 Zeile 4 v. u. lies: „Fröschchen“ statt „Frischen“.
Seite 822 lies stets „C₂₁H₂₂NO₂N“ statt „C₂₁H₂₃NO₂N“.
In No 16 Seite 883 Zeile v. u. lies: „bloss“ statt „anschliesslich“.
Seite 888 Zeile 25 v. o. lies: „enthielt“ statt „erhielt“.

Nächste Sitzung: 11. December.

Zu der am Donnerstag, den 14. December, Abends 7½ Uhr im
Sitzungsaaale statutenmässig stattfindenden General-Versammlung
ladet die Herren Mitglieder ergebenst ein

A. Baeyer, st. Präsident.

Tages Ordnung:

- 1) Rechenschafts-Ablage.
- 2) Wahl des Vorstandes für 1872.

NB. Nach §. 19 der Statuten können Gäste nicht theilnehmen.

Sitzung vom 11. December 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied
Hr. W. A. Pike aus London, Berlin;

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

E. Hagemann, Marburg,

Max Müller, Assistent, Braunschweig,

O. Stüber, Stuttgart.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

G. Hinrichs, The elements of chemistry and mineralogy.

Mittheilungen.

276. Julius Thomsen: Die Affinität des Wasserstoffs zum Chlor, zum Sauerstoff und zum Stickstoff.

(Eingegangen am 10. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Aus einem später erscheinenden Abschnitte meiner thermo-chemischen Arbeiten werde ich hier einige Bestimmungen mittheilen, die ein allgemeines Interesse haben, indem sie Fundamentalgrößen betreffen, welche bei einer sehr großen Anzahl von Berechnungen über die Wärmephänomene der chemischen Prozesse als Grundlage dienen. Die bei der Bildung oder Zersetzung des Chlorwasserstoffs, des Wassers und des Ammoniaks stattfindende Wärmetönung, besonders die den beiden erstgenannten Prozessen entsprechende, ist für Berechnungen der auf nassem Wege stattfindenden Zersetzungen von großer Bedeutung, und die Genauigkeit der Resultate ist demnach von derjenigen abhängig, mit welcher eben diese Größen bestimmt worden sind.

Wie ich es in meiner später erscheinenden Abhandlung über diese und mit diesen verwandten Phänomene näher besprechen werde, habe ich mir bei der Bestimmung der hierher gehörenden Größen keine Mühe gespart, um diese Bestimmungen mit der zu erreichenden größten Genauigkeit zu erhalten; eben weil ich für diese Größen eine bedeutende Anwendung haben werde.

1.

Die Affinität des Wasserstoffs zum Chlor habe ich durch Verbrennung von Chlor in einer Atmosphäre von Wasserstoff bestimmt. Den Verbrennungsraum des Calorimeters bildet eine von Platin verfertigte Kugel von einem halben Litre Inhalt, welche in dem etwa 2500 Gramm Wasser enthaltenen Calorimeter sich befand. Sowohl die eintretenden Gase, als der sich bildende Chlorwasserstoff, kommen nur mit Platin und Glas in Berührung. Die beiden Gase, Wasserstoff und Chlor, treten in vollkommen trockenem Zustande ins Calorimeter hinein. Der Wasserstoff wird in dem von mir in Pogg. Ann. Bd. 142, S. 337 beschriebenen und abgebildeten Apparate entwickelt und erfüllt alle Theile des Apparats vor Anfang der Verbrennung. Das Chlor strömt zum Calorimeter mit völlig constanter Geschwindigkeit während der ganzen Verbrennungszeit aus dem Gasbehälter, der mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist und dessen Construction ich in meiner später erscheinenden Abhandlung abbilden und erklären werde. Durch einen Inductionsfunken wird das Chlor bei seinem Eintreten ins Calorimeter entzündet und die Verbrennung erfolgt dann völlig regulair und ohne jede Schwierigkeit bis zum Ende des Versuches. Der gebildete Chlorwasserstoff wird in einem gewöhnlichen Absorptionsapparate durch Wasser absorbirt und seine Menge durch die Analyse bestimmt.

Eine besondere Umsicht fordert die Reindarstellung des Chlors, denn das Gas darf keine Spur von Sauerstoff oder Chloroxyden enthalten, welche die Verbrennungswärme bedeutend erhöhen würden. Der Reinigungsapparat des Chlors bestand aus einer Waschflasche mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, drei Waschflaschen mit Wasser und einer mit concentrirter Schwefelsäure, aus welcher das Chlor in den ebenfalls mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Gasbehälter eintritt, sobald die aus dem Apparate hervortretende Luft vollständig durch Natronlauge absorbirt wird, was erst sehr spät eintritt, oft erst, wenn etwa die Hälfte der ganzen Chlormenge durch den Apparat gestrichen ist.

Für die Berechnung sind die von Stas bestimmten Atomzahlen zu Grunde gelegt, indem $O = 16$, $H = 1,0025$, $Cl = 35,457$, $Na = 23,043$, $Ag = 107,930$ und $N = 14,044$ gesetzt wird. Das Resultat von vier Versuchen, in welchen 12–15 Gramm Chlorwasserstoff in jedem Versuche gebildet wurden, ist, dass der Bildung der Moleküle Chlorwasserstoff folgende Wärmeentwicklung entspricht:

$$\left. \begin{array}{l} 21975 \\ 22018 \\ 22003 \\ 22008 \end{array} \right\} \text{Mittel } 22001^{\circ} = (H, Cl).$$

Wenn für die Berechnung wie gewöhnlich $Cl = 35,5$, $Na = 23$,

$Ag = 108$, $N = 14$ zu Grunde gelegt werden, dann resultirt die Grösse 22007° , die mit der genannten als identisch zu betrachten ist.

Die Wärmeentwicklung bei der Absorption von Chlorwasserstoff durch Wasser habe ich in gewöhnlicher Art bestimmt; das Gewicht des Wassers beträgt etwa das 200fache desjenigen des Gases, so dass die gebildete Flüssigkeit etwa der Formel $HCl + 400H^2O$ entspricht. Drei Versuche gaben folgende Resultate:

$$\left. \begin{array}{l} 17279 \\ 17351 \\ 17311 \end{array} \right\} \text{Mittel } 17314^\circ = (HCl, Aq).$$

Wird diese Grösse zu der obengenannten addirt, dann resultirt die Bildungswärme der wässrigen Chlorwasserstoffsäure, oder $(H, Cl, Aq) = 39315^\circ$.

Vergleichen wir nun die von mir bestimmten Zahlen mit den längst bekannten Zahlen von Favre und Silbermann und von Abria, so zeigen sich bedeutende Differenzen.

	Thomsen.	Favre u. Silbermann.		Abria.
		a	b	
(H, Cl)	22001 ^c	23783 ^c	23783 ^c	24010 ^c
(HCl, Aq)	17314	16411	17479	14310
(H, Cl, Aq)	39315	40194	41262	38560

Die mit a bezeichnete Spalte enthält die Zahlen, wie sie von Favre und Silbermann im Jahre 1853 mitgetheilt wurden; die Spalte b aber diejenigen, welche Favre 1868 für diese Prozesse annimmt, nachdem er die Zahl 17479° für die Absorptionswärme bestimmt hatte, welche Zahl mit der von mir bestimmten 17314° recht gut übereinstimmt. Dagegen fällt meine Bestimmung der Affinität des Chlors zum Wasserstoff im trocknen, luftförmigen Zustande bedeutend niedriger aus als die älteren Bestimmungen, nämlich 1782° weniger als die von Favre und Silbermann bestimmte Zahl, welche bis jetzt fast ausschliesslich benutzt worden ist. Dass hier ein Irrthum vorliegt, ist ausser allem Zweifel, und sehr wahrscheinlich ist die Ursache die, dass Favre und Silbermann mit unreinem Chlor, d. h. Sauerstoff enthaltendem, gearbeitet haben; indem die Forscher das Chlor über einer Lösung aufbewahrten: dass das Chlor, selbst im Dunklen das Wasser allmählich zersetzt, ist kaum zweifelhaft, wodurch es mit Sauerstoff oder wahrscheinlicher unterchloriger Säure vermischt wird. Wie die Versuche von Abria angestellt sind, ist nicht bekannt geworden; wahrscheinlich hat er ebenso wie Favre und Silbermann das Chlor über Wasser aufgefangen. Jedenfalls sind seine Versuche ungenau, denn er hat alle drei Grössen

direkt bestimmt, und die Summe der beiden ersten Grössen ist, was auch der Fall sein soll, gleich der letzten Grösse, obgleich die zweite Grösse einen Fehler von 3000° hat.

Dieser Fehler in der älteren Bestimmung der Bildungswärme des Chlorwasserstoffs ist sehr zu bedauern, denn dadurch werden alle diejenigen Zahlen ungenau, welche mit Hilfe dieser Zahl berechnet worden sind.

2.

Die Affinität des Wasserstoffes zum Sauerstoff ist schon oft bestimmt worden; da ich aber diese Grösse für spätere Untersuchungen benutzen werde, habe ich sie selbst bestimmt. Der Apparat ist derselbe, welcher zur Bestimmung der Affinität des Wasserstoffs zum Chlor angewandt wurde. Es wurde der Sauerstoff in einer Atmosphäre von Wasserstoff durch den Inductionsfunken angezündet und verbrannt. Das gebildete Wasser wurde gewogen und betrug für jede Bestimmung 8 bis 9 Gramm. Das Resultat auf das Molekül berechnet, indem nach Stas $O = 16$, $H = 1,0025$ und $H_2O = 18,005$ sind, ist

$$(H^2, O) = 68376^{\circ}$$

Diese Zahl ist um 4 Tausendstel grösser als diejenige, welche ich gelegentlich meiner Untersuchungen über die spezifische Wärme wässriger Lösungen mit dem nur für comparative Bestimmungen eingerichteten Apparate bestimmte (Berichte III. 930) und wo das in jedem Versuche gebildete Wasser nur 0,7 Gramm betrug.

Die Abweichung der einzelnen Versuche betrug als Maximum $\frac{1}{4}$ Procent vom Mittel, so dass dieses gewiss der Wahrheit sehr nahe entspricht.

Die älteren Bestimmungen sind folgende:

Dulong 69486

Hess 69584

Grassi 69332

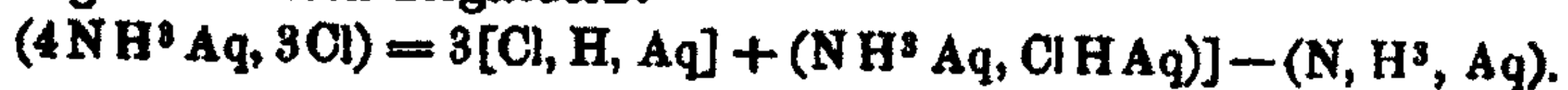
Andrews 67616

Favre u. Silbermann 68924.

Die von mir bestimmte Zahl liegt fast in der Mitte zwischen den beiden letzten Zahlen.

3.

Die Affinität des Wasserstoffs zum Stickstoff lässt sich nicht direct bestimmen, weil die beiden Körper sich nicht direct verbinden. Am geeignetsten für diese Bestimmung ist die schon von Favre-Silbermann angewandte Zersetzung der Ammoniaklösung durch Chlor. Die den Process begleitende Wärmetönung lässt sich folgendermassen zergliedern:



Nach meinen Untersuchungen ist die Wärmeentwicklung im Prozesse

$$(4\text{NH}^3 \text{ Aq}, 3 \text{ Cl}) = 119613^\circ$$

Nun ist nach meinen Untersuchungen

$$(\text{Cl}, \text{H}, \text{Aq}) = 39315^\circ$$

$$(\text{NH}^3 \text{ Aq}, \text{ClH Aq}) = 12270^\circ \text{ (Berichte IV. 586)}$$

und es resultirt dann

$$(\text{N}, \text{H}^3, \text{Aq}) = 154755^\circ - 119613^\circ = 35142^\circ.$$

Da diese Zahl als Differenz zwischen sehr grossen Zahlen resultirt, ist es absolut nothwendig, dass eben diese Zahlen mit Genauigkeit bestimmt sind, damit die Differenz mit hinlänglicher Genauigkeit hervortreten kann.

Für die Absorptionswärme des Ammoniaks in Wasser habe ich gefunden

$$(\text{NH}^3, \text{Aq}) = 8435^\circ,$$

wonach dann hervorgeht

$$(\text{N}, \text{H}^3, \text{Aq}) - (\text{NH}^3, \text{Aq}) = (\text{N}, \text{H}^3) = 26707^\circ.$$

Die von Favre und Silbermann gemachten Bestimmungen sind mit dem Quecksilbercalorimeter ausgeführt und verdienen deshalb kein grosses Zutrauen. Für die Reaction des Chlors auf Ammoniak fanden diese Forscher (Ann. de chim. et de phys. XXXVII, 459) 129720°, eine Zahl, die um 10107° grösser ist als die meinige, was einen sehr bedeutenden Unterschied in dem Werthe von (N, H^3) hervorrufen würde, wenn nicht zufälligerweise die Fehler in den andern zur Berechnung dieser Grösse dienenden Zahlen sich theilweise compensirten.

Ich gebe unten eine tabellarische Vergleichung der Berechnung der Affinität im Ammoniak, theils nach meinen Zahlen, theils nach den Zahlen von Favre und Silbermann, und endlich nach denselben Zahlen mit Benutzung der von Favre berichtigten Absorptionswärme des Chlorwasserstoffs.

	Thomsen.	Favre und Silbermann.	Favre.
(H, Cl)	22001°	23783°	23783°
(HCl, Aq)	17314	16411	17479
(NH ³ Aq, HClAq)	12270	13536	13536
(H, Cl, NH ³ Aq)	51585	53730	54798
3 (H, Cl, NH ³ Aq)	154755	161190	164394
(4NH ³ Aq, 3 Cl)	119613	129720	129720
(N, H ³ , Aq)	35142	31470	34674
(NH ³ , Aq)	8435	8743	8743
(N, H ³)	26707	22727	25931

Während die Zahlen der 5. und 6. Linie sich um etwa 10000° von einander entfernen, compensiren sich die Fehler doch so, dass die Werthe von (N, H^3) nur um 3980 und 776° von einander verschieden werden.

Die beiden letzten Spalten zeigen deutlich, wie die Aenderung einer Zahl, z. B. die von Favre für die Absorptionswärme des Chlorwasserstoffs gemachte, auf andere Zahlen einen Einfluss üben können. Nimmt man die von Favre bestimmte Zahl 17479 als richtig an, dann darf man nicht $(N, H^3, Aq) = 31470^\circ$, sondern muss 34674° oder eine 3204° grössere Zahl für diese Reaction annehmen, weil eben (ClH, Aq) in die Berechnung von (N, H^3, Aq) eintritt. Auf die hierdurch entstehenden Fehler haben meine geehrten Zeitgenossen, welche sich mit thermo-chemischen Berechnungen beschäftigen, ihre Aufmerksamkeit nicht gerichtet.

HH. H. Sainte-Claire Deville und Hautefeuille sind in diesem Falle. Ausser den von mir in meiner letzten Mittheilung hervorgehobenen Irrthümern in der Abhandlung „*Mesure des propriétés explosives de chlorure d'azote*“, ist noch derjenige, dass sie gleichzeitig $(HCl, Aq) = 17479^\circ$ und $(N, H^3, Aq) = 31470$ setzen, während sie hier 34674 als mit der ersteren Grösse correspondirend setzen sollten, wodurch ein fernerer Fehler von 3200° in ihren Resultaten hervorgeht.

Hr. Berthelot ist in derselben Lage, indem er in den *Comptes rendus* für 1869, S. 626 für (ClH, Aq) die Zahl 17430°, während er in den *Ann. de chim. et de phys.* (IV.) Bd. 22, S. 89 für (N, H^3, Aq) die Zahl 31500 benutzt.

Durch solche Ungenauigkeiten kommen sehr viele unrichtige Resultate hervor, die mehr Schaden als Nutzen thun. Die Thermochemie ist noch nicht so durchgearbeitet, dass allgemeine Resultate sich mit Sicherheit aufstellen lassen, besonders durchaus nicht aus älteren ungenauen Beobachtungen. Was die Wissenschaft fordert, ist nicht die Verwerthung älterer zum grössten Theile ungenauer Resultate, sondern eine ausgedehnte und mit Genauigkeit durchgeführte, experimentale Untersuchung, deren Resultate als Grundlage dienen können für eine mathematische Behandlung der dynamischen Chemie.

Die von mir hier mitgetheilten Zahlen zeigen ein Phänomen, das ich nicht mit Stillschweigen verlassen darf, obgleich ich vorläufig kein besonderes Gewicht darauf lege. Ich habe oft in meinen fortlaufenden Abhandlungen in *Pogg. Annalen* darauf aufmerksam gemacht, dass die verschiedenen Werthe sich oft als Multipla gemeinschaftlicher Grössen zeigen, und zwar so deutlich, dass es der Beobachtung nicht entgehen kann, ohne dass ich deshalb die Existenz solcher Multipla als begründet angesehen habe, denn nur durch fortgesetzte genaue

Untersuchungen lässt sich über dieses Phänomen entscheiden. Wo ein solches Phänomen deutlich hervortritt, scheint es mir aber angemessen, darauf aufmerksam zu machen.

Die oben mitgetheilten Grössen mit Benutzung der von mir schon früher mitgetheilten latenten Lösungswärme des Chlorammoniums oder $(\text{NH}^4\text{Cl}, \text{Aq}) = -3882^\circ$, enthalten sämtliche thermische Constanten, welche bei der Bildung des Salmiaks zu berücksichtigen sind. Werden diese nach ihrer Grösse geordnet, dann zeigt sich Folgendes:

$$\begin{aligned} (\text{N}, \text{H}^3) &= 26707^\circ = 11 \cdot 2428^\circ \\ (\text{H}, \text{Cl}) &= 22001 = 9 \cdot 2445 \\ (\text{HCl}, \text{Aq}) &= 17314 = 7 \cdot 2473 \\ (\text{NH}^3 \text{Aq}, \text{HClAq}) &= 12270 = 5 \cdot 2454 \\ (\text{NH}^3, \text{Aq}) &= 8435 \\ - (\text{NH}^4 \text{Cl}, \text{Aq}) &= 3882 \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} (\text{NH}^3, \text{Aq}) \\ - (\text{NH}^4 \text{Cl}, \text{Aq}) \end{array}} \right\} = 5 \cdot 2463 \\ (\text{N}, \text{H}^4, \text{Cl}) &= 90609 = 37 \cdot 2449 \\ (\text{H}^2, \text{O}) &= 68376 = 28 \cdot 2442. \end{aligned}$$

Die Zukunft wird zeigen, ob diese scheinbare Abhängigkeit von einer gemeinschaftlichen Constante für mehr als eine Zufälligkeit zu betrachten sein wird.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, December 1871.

277. O. Jacobsen und A. Emmerling: Synthetische Untersuchungen über die Harnsäuregruppe.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Baeyer.)

Die gründlichen Untersuchungen, welchen die Harnsäurederivate zu verschiedenen Zeiten unterworfen wurden, lehrten uns dieselben als Glieder einer Gruppe auffassen, deren Zusammengehörigkeit nicht allein durch das Gemeinschaftliche ihres Ursprungs, sondern auch durch mannichfaltige Analogieen in ihren Bildungen und Umwandlungen vollkommen begründet war.

Waren die hierhergehörigen Körper nun auch nach den verschiedensten Richtungen hin untersucht, und konnte kein Zweifel mehr darüber herrschen, dass in den von der Harnsäuregruppe umfassten Reihen von Derivaten mit resp. 5, 4, 3 Atomen Kohlenstoff, Atomgruppen ähnlicher oder gleicher Bildung fungiren mussten, so war man doch bisher noch über die Art der Verbindung solcher angenommener Reste völlig im Unklaren, so dass jede tiefer gehende Formulierung der Willkür überlassen blieb.

Die neuen und reichen Hilfsmittel, welche die moderne Structurtheorie der Speculation darboten, mussten zu dem Versuche auffordern, unsere Kenntniss der Harnsäurederivate durch Aufsuchung des Wesentlichen und Eigenthümlichen ihrer Constitution zu erweitern

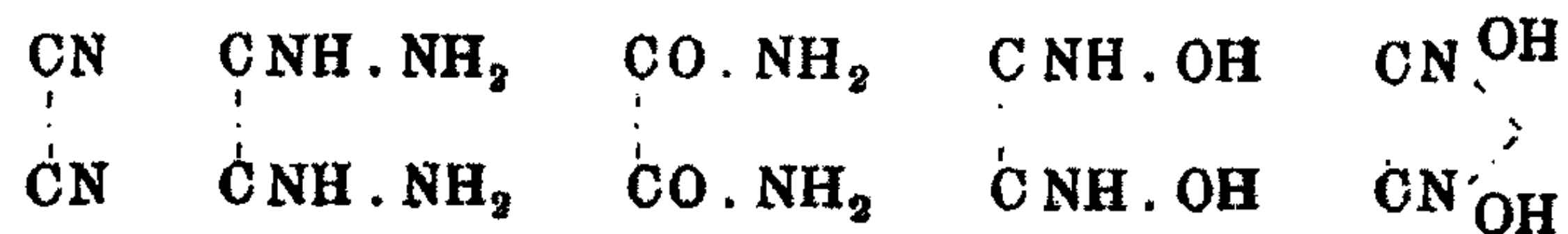
Während frühere Untersuchungen sich der Lösung dieser Aufgabe meist durch das Studium der zahlreichen Spaltungen der Harnsäurederivate zu nähern suchten, haben wir den synthetischen Weg gewählt, um vor Allem über die Art der Verkettung der kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Reste Aufschlüsse zu erhalten, welche das typische Skelett der Harnsäurederivate bilden. —

Unsere Untersuchungen leitete zunächst eine bestimmte Vorstellung, welche wir uns über die Natur der Harnsäurederivate gebildet hatten, sowie die Idee, dass die von der Harnsäure sich ableitenden Derivate die bekannten Glieder einer weiter ausgedehnten Gruppe von Körpern bilden, deren Eigenthümlichkeit mehr in bestimmten Strukturverhältnissen, als in ihren genetischen Beziehungen zu suchen seien. Diese Ansicht fand dadurch eine gewisse Bestätigung, dass es uns gelang, für einige Verbindungen, über deren Natur man bisher völlig im Dunkeln war, eine innige Beziehung zur Harnsäure nachzuweisen, und sie damit der Gruppe derselben einzureihen.

Im Folgenden wollen wir in Kürze das Wesentliche unserer theoretischen Ansichten über die Harnsäurederivate andeuten, welche von allen in früheren Zeiten aufgestellten, sowie namentlich auch von denjenigen abweichen, welche Kolbe in neuerer Zeit ausgesprochen hat.

Das ganze Verhalten der Harnsäurederivate schien uns darauf hinzuweisen, dass die Ableitung von organischen Amidosäuren nur unzureichende Erklärungen für die Eigenthümlichkeiten derselben zu bieten vermag, dass vielmehr ein Theil des Stickstoffs in besondern Formen mit dem Kohlenstoff verkettet angenommen werden müsse. Wir suchten uns von diesen Eigenthümlichkeiten dadurch Rechenschaft zu geben, dass wir bei der Betrachtung der Constitution der Harnsäurekörper die Möglichkeit organischer Imid-, Nitril-, Azosäuren etc. in Betracht zogen.

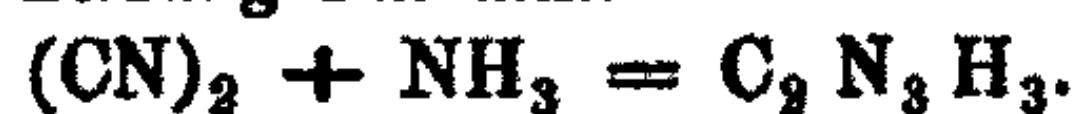
Denken wir uns zu einem Nitril einer organischen Säure Wasser addirt, so kann dies zu einer gewöhnlichen Amidosäure, andererseits aber auch zu einer Imidosäure führen. Denken wir uns Ammoniak addirt, so würden wir Amid-imidosäuren erhalten, deren Einwirkung auf Wasser zu weiteren Isomeriefällen führen könnte, wie folgende Formeln leicht übersehen lassen:



Bedurften diese Betrachtungen für ihre Anwendung auf die Harnsäuregruppe auch noch bedeutender Erweiterung, so bildeten sie doch die einfache Grundlage, auf welcher wir, ausgehend von einem einfachen Nitril, dem Cyan, bald bis zu einem der höchsten Harnsäurederivate vorzudringen vermochten.

Einwirkung von Cyan auf trockenes Ammoniak.

Leitet man Cyan und getrocknetes Ammoniak im Ueberschuss in einen Ballon, so vereinigen sich gleiche Volumen beider Gase zu einer Substanz, welche Anfangs als brauner durchsichtiger Anflug die Wände des Ballons überzieht und sich später in pechschwarzen, glänzenden, spröden Blättchen ablöst. Nach einigem Stehen über Schwefelsäure ist der Körper völlig rein; die Analyse lehrte, dass demselben folgende Formel und Bildung zukommt:

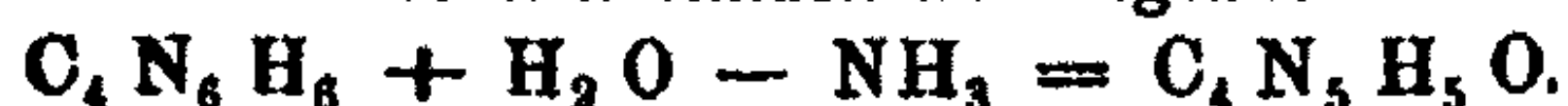


Gründe, welche wir später anführen werden, veranlassten uns, diese Formel zu verdoppeln zu $\text{C}_4\text{N}_6\text{H}_6$. Wir nennen die neue Verbindung Hydrazulmin = $\text{C}_4\text{N}_6\text{H}_6$.

Beim Erhitzen dieser Substanz im Platinschälchen tritt heftiges Decrepitiren ein, die Masse bläht sich unter Gasentwicklung ohne zu schmelzen auf (ähnlich wie die Brodie'sche Graphitsäure) und hinterlässt einen coaksartigen Rückstand von Paracyan, der sich bei stärkerem Erhitzen leicht verflüchtigt.

Einwirkung von Wasser auf Hydrazulmin in der Kälte.

Bringt man Hydrazulmin mit Wasser in Berührung, so erleidet es sofort eine Veränderung; ein Theil löst sich auf, eine dunkelbraune Lösung bildend, während ein anderer Theil ungelöst bleibt. Trennt man beide Theile durch Filtration, so scheidet sich beim Stehen an der Luft aus der braunen Lösung bald eine dunkelbraune, amorphe Substanz in Häuten und Flocken ab, welche sich bei der Analyse und im übrigen Verhalten als identisch erwies mit dem auf dem Filter zurückgebliebenen ungelösten Theil, der etwas dunklere Färbung besitzt. Die Analyse ergab die Formel $\text{C}_4\text{N}_5\text{H}_5\text{O}$ und die Bildung aus Hydrazulmin erklärt sich einfach auf folgende Weise.



Die partielle Auflösung des in reinem Wasser nur schwer löslichen Körpers wird durch das bei der Reaction in Freiheit tretende Ammoniak bewirkt. Wir nennen diese Substanz Hydrazulmoxin = $\text{C}_4\text{N}_5\text{H}_5\text{O}$, worin die Endung — oxin eine Substitution der Amidogruppe durch Hydroxyl andeuten soll.

Das Hydrazulmoxin erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit der bekannten Azulminsäure, welche man durch freiwillige Zersetzung von Cyanwasser, oder bei Einwirkung von Cyan auf wässriges Ammoniak erhält.

Das Hydrazulmoxin hat die Eigenschaft, in seinen Lösungen zu fluoresciren, sowie bei den Zersetzungen fluorescirende Substanzen zu geben. Ueberhaupt ist die ganze Reihe von Verbindungen, mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind, durch die Eigenschaft der Fluorescenz in hohem Grade ausgezeichnet.

Löst man Hydrazulmoxin in siedendem Wasser, so erhält man eine violett fluorescirende Lösung, mit Kali gelinde erwärmt und wieder abgekühlt desgl. mit concentrirter Schwefelsäure schön dunkelgrün fluorescirende, im durchfallenden Licht gelbbraune Lösungen.

Da sich bei der Einwirkung von Cyan auf wässriges Ammoniak ausser Azulminsäure möglicherweise noch andere interessante Substanzen bilden konnten, sahen wir uns veranlasst, diesen Prozess etwas eingehender zu studiren.

Einwirkung von Cyan auf wässriges Ammoniak.

Bei der Einwirkung von Cyan auf wässriges Ammoniak finden stets zwei nebeneinander herlaufende Reactionen statt; die eine führt zur Bildung der gewöhnlichen Amide der Oxalsäure (Oxamid und Oxaminsäure) und liefert gleichzeitig das Endproduct der Reaction: oxalsaures Ammoniak, die andere führt zur Bildung condensirter Producte und zwar scheint bei gewöhnlicher Temperatur nur Azulminsäure (Hydrazulmoxin) sich zu bilden. Je nach den Umständen unter denen man arbeitet, kann man die eine oder die andere Reaction vorherrschen lassen. Je verdünnter die ammoniakalische Lösung, um so mehr erhält man von den Producten der Oxalsäurereihe, je concentrirter, um so mehr Azulminsäure.

Leitet man in käufliches Ammoniak, welches etwa mit 3 Theilen Wasser verdünnt ist, Cyangas nur bis zur theilweisen Sättigung ein, so erhält man eine schwach gelbliche Lösung, in welcher sich beim Stehenlassen nach einiger Zeit an der Oberfläche dendritenartige, rothgefärbte Krystalle abscheiden, welche man leicht für eine neue Substanz halten könnte, die sich indessen als Oxamid, durch wenig Azulminsäure roth gefärbt, erwiesen. Oxamid bildet also das Hauptproduct bei der Einwirkung auf verdünntes Ammoniak.

Vorherrschend Azulminsäure wird erhalten, wenn man concentrirtes Ammoniak anwendet; man leitet das Cyan entweder durch die Flüssigkeit, oder nur über die Oberfläche, wobei das stets abdunstende Ammoniak völlig ausreicht, das Cyan zu absorbiren. Aus der dabei entstehenden braunen Lösung von Azulminsäure in Ammoniak scheiden sich beim Stehen an der Luft bald braune Flocken von Azulminsäure ab. Der Boden des Gefässes bedeckt sich später mit harten, schwarzen, krystallinischen, kugeligen Aggregaten von durch Azulminsäure schwarz gefärbtem Oxamid.

Nach dem Verdunsten der ammoniakalischen Lösung an der Luft, enthalten die Mutterlaugen noch viel an Ammoniak gebundene Azulminsäure, welche man nur durch wiederholtes Abdampfen mit viel Wasser völlig abscheiden kann, dann aber nicht mehr völlig rein, da, wie wir sehen werden, die Azulminsäure beim Erhitzen mit Wasser eine Veränderung erleidet.

Die letzten Mutterlaugen hinterlassen beim Verdunsten eine syrupartige, beim Abkühlen langsam krystallinisch erstarrende Masse, welche wir als ein Gemenge von oxalsaurem und oxaminsaurem Ammoniak erkannten.

Da die auf wässrigem Wege erhaltene Azulminsäure in allen Eigenschaften sich als identisch mit der aus Hydrazulmin dargestellten erwies, so bedienten wir uns stets dieses einfacheren Weges zu ihrer Darstellung.

Veränderung des Hydrazulmoxins durch heisses Wasser.
Synthese der Mykomelinsäure.

Kocht man Azulminsäure mit Wasser und filtrirt, so scheidet sie sich mit gelbbrauner Farbe wieder ab. Wiederholt man diese Operation mit dem abfiltrirten, flockigen Niederschlag, so beobachtet man nach jedesmaligem Köchen eine mehr gelbe Färbung des Niederschlags, bis man schliesslich eine flockig amorphe Substanz von rein schwefelgelber Färbung erhält.

Wir verschafften uns diese Substanz in grösserer Menge, indem wir Azulminsäure längere Zeit unter Zusatz von viel Wasser und etwas Ammoniak auf dem Wasserbade erwärmten, recht oft filtrirten, den Rückstand in gleicher Weise fortbehandelten, endlich den aus den vereinigten Filtraten abgeschiedenen Niederschlag wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirten.

Bei der Darstellung vollkommen reiner Substanz ist die an und für sich befriedigende Ausbeute deshalb gering, weil nur das zuerst ausfallende rein ist, und daher beträchtliche Mengen mit Azulminsäure verunreinigt auf dem Filter zurückgelassen werden müssen.

Die gelbe Substanz ist löslich in kochendem Wasser, aus dem sie beim Abkühlen wieder ausfällt; sie verhält sich insofern als Säure, als sie sich leicht in Alkalien und Ammoniak löst, sie löst sich jedoch auch leicht in Säuren auf.

Die Substanz hat, wie alle Azulminsäurederivate, die Eigenschaft, zu fluoresciren. Die wässrige, gelbe Lösung fluorescirt hübsch grünlich blau, welche Erscheinung besonders intensiv am Meniscus hervortritt.

Giesst man einen Tropfen in viel Wasser, so verbreitet sich derselbe in himmelblauen Wölkchen in der Flüssigkeit. Die blaue Fluorescenz ist noch bei grosser Verdünnung wahrnehmbar.

Die Analysen belehrten uns bald, dass die Substanz ein Hydrat eines Körpers von der Formel $C_4N_4H_4O_2$ ist, dessen Bildung sich leicht durch Austausch von Ammoniak gegen Wasser im Hydrazulmoxin erklärt:



Für die bei 120° getrocknete Substanz erhielten wir Zahlen, welche der Hydratformel entsprechen:



Die Formel und die Eigenschaften des gelben Körpers konnten uns keinen Zweifel lassen über die Identität desselben mit der der Harnsäure sehr nahe stehenden Mykomelinsäure, welche zuerst von Liebig und Wöhler bei der Behandlung des Alloxans mit Ammoniak, später von Hlasiwetz beim Erhitzen von Harnsäure mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhalten wurde.

Eine schöne Bestätigung für die Identität beider Substanzen fanden wir in der, den Lehrbüchern fremden Angabe von Hlasiwetz, dass Mykomelinsäure mit lichtgrüner Farbe fluorescirt*), and als wir uns hiervon mit der aus Alloxan dargestellten Verbindung überzeugten.

Durch unsere Synthese ist zugleich eine innige Beziehung der Körper der Azulmreihe zu Harnsäurederivaten nachgewiesen, so dass die theoretischen Betrachtungen, welche wir auf Grund der neu ermittelten Formeln über die ersteren anzustellen im Stande sein werden, sich auch auf das Gebiet der Harnsäuregruppe werden ausdehnen lassen.

Oxydation des Hydrazulmoxins.

Bei der Oxydation der Azulminsäure mit übermangansaurem Kali oder mit Salpetersäure entsteht leicht eine Substanz von ausgezeichneten Eigenschaften, deren Reindarstellung indessen erhebliche Schwierigkeiten darbietet. Man verfährt am Besten in folgender Weise.

Azulminsäure wird in käuflicher Salpetersäure (spec. Gew. ca. 1,4) gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine ruhige Entwicklung von Gasen, hauptsächlich aus Kohlensäure und Stickstoff bestehend, eintritt. Wenn die Anfangs braune Färbung der Lösung in eine rein rothgelbe übergegangen ist, lässt man erkalten, wobei ein gelbes, krystallinisches Pulver ausfällt. Gleichzeitig entsteht eine weisse Substanz, die etwas löslicher in Salpetersäure ist, und welche man in unreinem Zustande erhält, wenn man die durch Abdampfen concentrirten salpetersauren Mutterlaugen mit Wasser fällt. Um das gelbe, durch Filtration getrennte Krystallpulver, welches noch mit weisser Substanz verunreinigt ist, zu reinigen, muss man es noch einmal in Salpetersäure lösen und warm aus derselben auskrystallisiren lassen. Beim Auswaschen darf man dann nicht sogleich Wasser anwenden, sondern zuerst Salpetersäure, die man dann mehr und mehr mit Wasser verdünnt. So dargestellt erhält man die Substanz als ein rothgelbes,

*) Die Fluorescenz, die man zuweilen im Harn beobachtet, ist vielleicht auf das Vorhandensein von Mykomelinsäure zurückzuführen, deren Auftreten im Harn, wie schon Hlasiwetz ausgesprochen hat, nicht unwahrscheinlich ist.

unter dem Mikroskop in Form perlchnurartig aneinander gereihter, krystallinischer Warzen erscheinendes Pulver, welches in Wasser selbst beim Kochen unlöslich ist. Es löst sich dagegen leicht in concentrirter Schwefelsäure, welche Lösung mit ausgezeichneter Schönheit und höchst intensiv hellgrün fluorescirt. Ein kleines Körnchen in etwas Schwefelsäure gelöst, ertheilt den damit gespülten Wänden eines Glases das Aussehen des schönsten Uranglases. Im Uebrigen verhält sich die Substanz in ähnlicher Weise als eine Säure, wie Azulmin- oder Mykomelinsäure; es löst sich beim schwachen Erwärmen in Ammoniak mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz, welche Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung eine braune, flockige Fällung giebt.

Die bisher angestellten Analysen stimmen genau auf die Formel eines Hydrats:



Der wasserfreien Substanz $C_4N_5O_2H_3$ geben wir nach den Ansichten, welche wir uns von der Constitution derselben bilden mussten, den Namen Azoxulmoxin. Sie steht im nächsten Zusammenhang mit Azulminsäure, aus der sie sich durch Substitution von H_2 durch O ableitet.

Die Entwicklung von Stickgas und Kohlensäure bei der Reaction gehört secundären Processen zu, als deren Produkt sich u. a. die weisse Substanz bildet.

Wir behalten uns indessen vor, obige Formel durch wiederholte Darstellung und Analysen zu bestätigen, da wir uns auf keine andere Weise davon zu überzeugen wissen, dass wir es mit einer reinen Substanz zu thun hatten. Zugleich werden wir dann auch die Zusammensetzung der weissen Substanz ermitteln, wozu uns bis jetzt noch das Material fehlte.

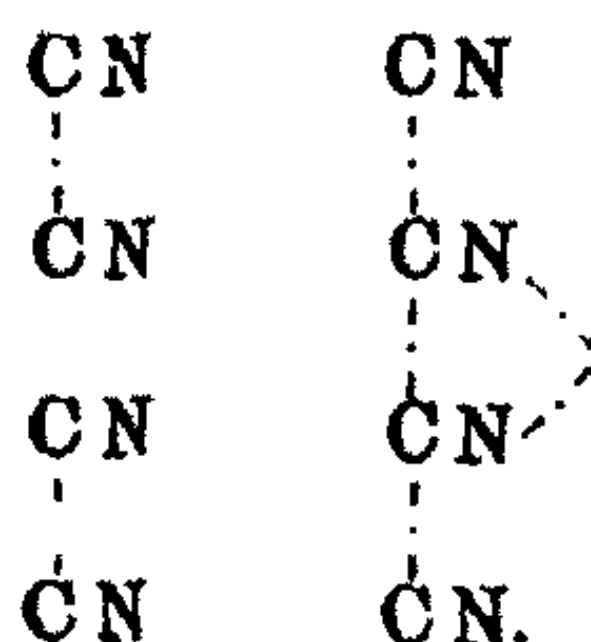
Constitution der Azulminsäure, Mykomelinsäure und anderer Harnsäurederivate.

Ueber die Molekulargrösse des Hydrazolmins belehrte uns die Umwandlung, welche dasselbe mit Wasser erleidet, und welche zu einem Körper führt, dessen einfachste Formel $C_4H_5N_5O$ ist. Die nahe Beziehung, in welcher beide Verbindungen zu einander stehen, verlangt auch für das Molekül des Hydrazolmins 4 C-Atome, so dass seine Formel $C_4H_6N_6$ wird. Man könnte nun noch im Zweifel darüber sein, ob das Molekül nicht etwa noch höher condensirt sei. Der leichte Uebergang der Azulminsäure in Mykomelinsäure, und der innige Zusammenhang letzterer mit Alloxan, welches sicher auf der Stufe C_4 steht, macht eine Annahme höherer Condensation unwahrscheinlich, so dass wir bei obiger Molekularformel stehen bleiben können.

Da wir nun jedenfalls in dem Molekül dieser Verbindungen zwei

Kohlenstoffpaare anzunehmen haben, wie die Bildung aus Cyanmolekülen lehrt, so ist von Wichtigkeit zu entscheiden, ob diese Paare in directer (d. h. durch Kohlenstoffaffinitäten vermittelter) oder nur äusserer, d. h. anhydridartiger Verkettung sich vorfinden. Wir entschieden uns für directe Verkettung, einmal weil diese allein eine verständliche, durch Symmetrie ausgezeichnete Formulierung der Derivate zulässt; dann erblicken wir aber auch einen directen Beweis darin, dass sich aus dem Alloxan leicht Verbindungen bilden, welche 3 C-Atome in directer Verkettung enthalten (Mesoxalsäure etc.); da nun aber die Zahl der in der ursprünglichen Verbindung miteinander direct verketteten C-Atome jedenfalls eine paare sein muss, wie die Synthese aus Cyan lehrt, so haben wir alle 4 Kohlenstoffatome in directer Verkettung anzunehmen.

Die Art und Weise der Condensation wird am klarsten, wenn wir uns aus Cyan ein Paracyan von der Stufe C_4 construiren. Sehen wir ab von einer Fünfwerthigkeit des Stickstoffs, was uns für den vorliegenden Fall gerechtfertigt erscheint, so erfordert eine derartige Condensation nothwendig die Bildung der Azogruppe, wie folgendes Schema zeigt:



Wenn wir nun auch die Frage noch offen lassen müssen, ob das bekannte Paracyan in obiger Weise constituirte sei, so können wir doch annehmen, dass bei der Synthese des Hydrazulmins aus Ammoniak und Cyan eine Condensation in obigem Sinne stattfindet, d. h. dass allen beschriebenen Verbindungen ein derartig constituirtes Paracyan zu Grunde liege.

Diese Annahme wird durch die Beziehungen, welche unsere Substanzen zum Paracyan zeigen, noch wahrscheinlicher. Wir beabsichtigen dieselben zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung zu machen, wollen jedoch hier schon auf einige derselben hinweisen.

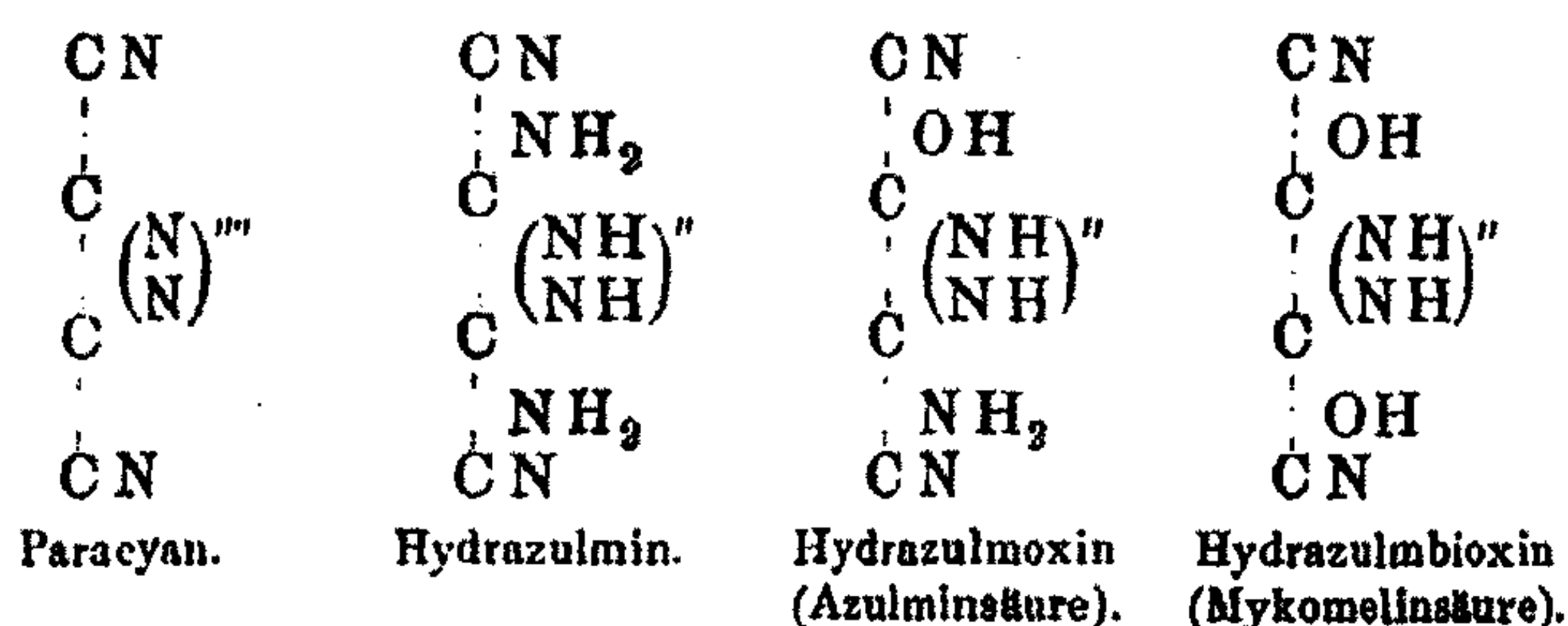
Zunächst zeigt sich häufig beim Erhitzen der beschriebenen Substanzen ein Auftreten von Paracyan. Wir erwähnten, dass Hydrazulmin unter Decrepitiren Paracyan giebt. Bei der Elementaranalyse der Mykomelinsäure im Platinschiffchen zeigte sich das charakteristische Verhalten, dass bei einer gewissen Temperatur Schwärzung eintrat, wobei fast alles Wasser abgeschieden wurde, der Rückstand verbrannte langsam wie Paracyan. In der That lässt sich die Mykomelin-

säure als ein Additionsprodukt von Paracyan und Wasser betrachten, wie die Formel lehrt:

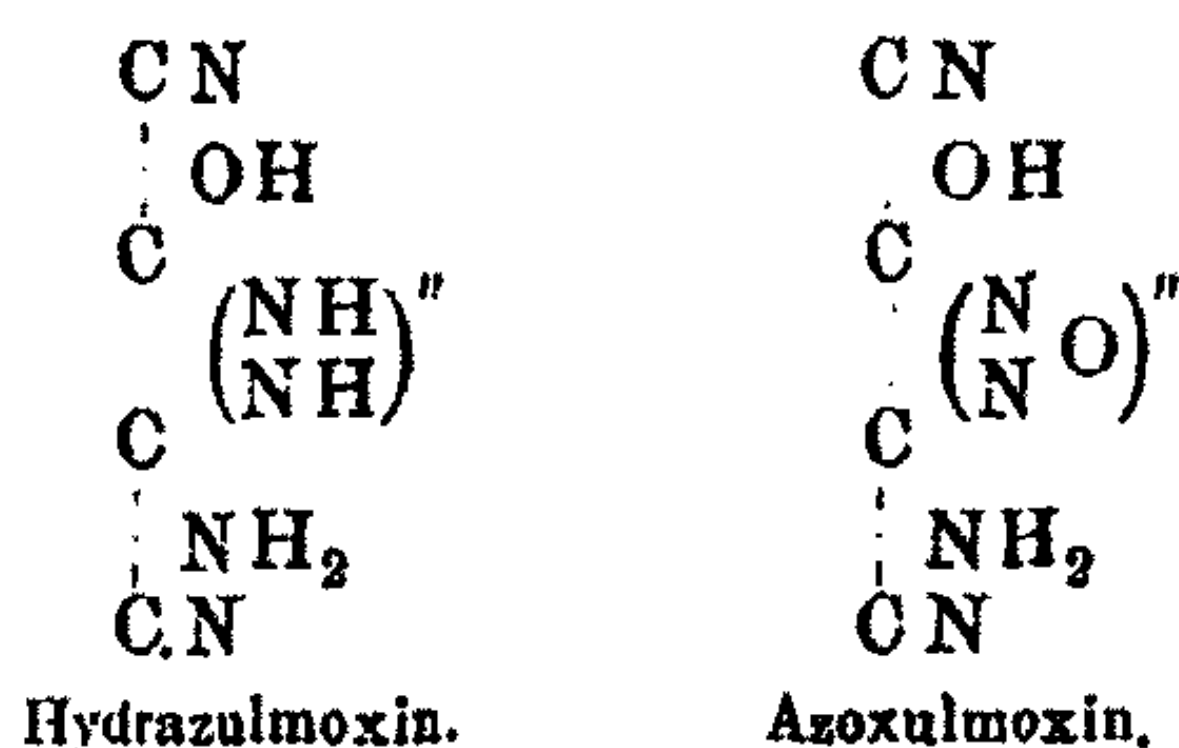


In ähnlicher Weise verhalten sich auch die anderen Verbindungen. Weist dieses Verhalten also schon auf Beziehungen zu Paracyan hin, so scheinen auch die Versuche, welche wir seit Kurzem begonnen haben, um das gewöhnliche Paracyan durch Behandlung mit verschiedenen Agentien der Reaction zugänglich zu machen, diese Annahme zu bestätigen. Wir erhielten schon mehrmals aus Paracyan fluorescierende Verbindungen, welche offenbar in dieselbe Gruppe gehören, was wir durch weitere Untersuchungen zu bestätigen hoffen.

Die Anordnung der Wasser- und Ammoniakreste in unsern Verbindungen kann eine verschiedenartige sein, doch entschieden wir uns für die folgende als die einfachste und wahrscheinlichste:



Bei der Oxydation der Azulminsäure scheint nach unseren bisherigen Ermittlungen die Hydrazogruppe in die Azoxygruppe überzugehen, welchen Vorgang folgende Formeln bezeichnen:



Bei der Wahl der Namen kam uns der vorhandene Namen „Azulm“ zur Bezeichnung verschiedener Formen der Azoverbindungen sehr zu statten, indem er sich leicht in „Hydrazulm“ — „Azoxulm“ — verwandeln lässt. Diejenigen Veränderungen, welche auf der Umwandlung der Amidogruppe in Hydroxyl beruhen, bezeichnen wir durch die Endung „oxin“ resp. bioxin. Diese Nomenclatur würde auch für den Fall noch ausreichend sein, dass es einmal gelänge, die Azogruppe in die Chinongruppe überzuführen. Derartige Derivate würden wir bezeichnen als: Chinulmin, Hydrochinulmin etc. Bei Ueberführung

der Cyanreste in Carboxyle könnte man die Bezeichnung „Säure“ einführen, z. B. Hydrazolcarbonsäure

Unsere Untersuchungen lassen nun noch Schlüsse und Vermuthungen zu über die Constitution der übrigen Harnsäurederivate, namentlich des Alloxans und der Harnsäure selbst. Mit derartigen Betrachtungen wollen wir jedoch noch zurückhalten, bis es uns gelangen sein wird, neue Stützen für unsere Theorie durch die synthetische Entwicklung weiterer Glieder der Harnsäuregruppe zu finden. Weitere Versuche in dieser Richtung behalten wir uns daher vor und bemerken nur, dass wir zunächst darauf ausgehen werden, durch Aufbau von Derivaten von der Stufe C₃ der Harnsäure noch näher zu rücken, als uns dies bereits gelungen ist. Als nächstliegenden Weg, dieses Ziel zu erreichen, haben wir uns vorgezeichnet: Einwirkung von Cyan auf Amide oder Ammoniaksalze organischer Säuren, namentlich der Cyanwasserstoffsäure.

Kiel, den 26. November 1871.

278. Victor Meyer und Otto Stüber: Zur Substitution der aromatischen Amine.

(Eingegangen am 11. December.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns*) gezeigt, dass bei der Substitution der aromatischen Amine durch Cl, Br, J und NO₂ die substituierenden Gruppen an das dem NH₂ benachbarte Kohlenstoffatom des Benzols treten, und diese Regelmässigkeit wurde an den durch direkte Substitution des Anilins und Toluidins entstehenden Derivaten nachgewiesen. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Grenzen der Gültigkeit dieser Regel kennen zu lernen, indem wir versuchten, die Prozesse aufzuklären, welche stattfinden, wenn anders wirkende Kräfte sich der anziehenden Wirkung, die die Amidgruppe auf Cl, Br u. s. w. ausübt, entgegenstellen, und zwar haben wir als entgegenwirkende Kraft die Abstossung benutzt, die 2 Bromatome beim Eintritt in das Benzol**) auf einander ausüben.

Die Frage, mit deren Lösung wir uns zunächst beschäftigt haben, ist kurz die folgende: Durch Bromirung von Anilin resp. Acetanilid entsteht das 1, 2 Bromanilin, und diese Verbindung geht durch weitere Einwirkung des Broms in Dibromanilin über. Welches ist nun die Constitution des so entstehenden Dibromanilins? Offenbar ist die Frage für das erwähnte Thema von hohem Interesse, denn es stehen hier zwei entgegengesetzt wirkende Kräfte einander gegenüber, und

*) Ann. Ch. Pharm. 156, S. 286. Zeitschr. Chem. 1871, S. 191.

**) V. Meyer, Ann. Ch. Pharm. 156, S. 281.

der Versuch musste entscheiden, welche von beiden überwiegt. Das durch direkte Bromirung des Benzols entstehende Dibrombenzol besitzt bekanntlich nach den Versuchen des Einen von uns die Stellung 1, 4; wenn nun bei der Bildung des Dibromanilins die diese Stellung veranlassende Abstossung der Bromatome überwiegt, so muss das Dibromanilin die in der mit I bezeichneten Formel ausgedrückte Stellung besitzen; überwiegt dagegen die Anziehung der Amidgruppe, so muss auch das zweite Bromatom sich ihr benachbart stellen, d. h. das Dibromanilin erhält die Formel II:



Im ersten Falle wäre das Dibromanilin das Amidderivat des bekannten festen Dibrombenzols, im zweiten Falle würde sich das Dibromanilin von einem andern Dibrombenzol ableiten; wir mussten daher die NH_2 Gruppe im Dibromanilin durch Wasserstoff ersetzen und das so entstehende Dibrombenzol untersuchen. Diese Frage schien nun schon im Voraus entschieden zu sein. Man nahm nämlich bisher an, dass das durch Nitrirung des festen (1, 4) Dibrombenzols und Reduction der Nitrogruppe zu NH_2 entstehende Dibromanilin mit dem gewöhnlichen Dibromanilin identisch sei; Kekulé sagt z. B. in seinem Lehrbuch bei der Beschreibung des gewöhnlichen Dibromanilins (II., S. 635): „Riche und Bérard erhielten dieselbe Substanz, indem sie Mononitrobrombenzol mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium behandelten.“ Hiernach wäre die Regel von der Anziehung der Amidgruppe mit Brom, für bereits bromhaltige Amine wenigstens, umgestossen; denn das feste Dibrombenzol kann, wegen seiner symmetrischen Constitution (1, 4) nur ein einziges Amidderivat liefern (Formel I), in welchem also das eine Bromatom dieser NH_2 Gruppe nicht benachbart steht. Allein wir waren von der Richtigkeit unserer Regel so überzeugt, dass wir uns eher entschliessen konnten, die vorliegenden Versuche für irrtümlich zu halten. Unsere Versuche haben diese Vermuthung durchaus bestätigt, wir fanden nämlich, dass sich das Dibromanilin aus Anilin nicht vom festen, sondern von einem flüssigen Dibrombenzol ableitet und dass dasselbe daher verschieden von dem von Riche und Bérard erhaltenen ist. (Uebrigens heben Riche und Bérard*) selbst die Identität beider Verbindungen keineswegs mit grosser Bestimmtheit hervor; sie geben über die Eigenschaften ihres Dibromanilins nichts an und sagen nur, dass sie im Wesentlichen mit dem des gewöhnlichen Dibromanilins übereinstimmen.)

*) Compt. rend. 59 S. 142.

Das zu unseren Versuchen verwandte Dibromanilin wurde auf die gewöhnliche Art, durch Schütteln von reinem, unter Wasser vertheiltem Acetanilid mit 4 Atomgewichten Brom, und Zersetzen des so erhaltenen Dribromacetanilids mit alkoholischer Kalilösung erhalten. Nimmt man nicht zu grosse Mengen auf einmal in Arbeit und vermeidet man, durch langsamen Zusatz des Broms, jede Erwärmung, so gelingt es leicht, die hierbei sonst so lästige Harzbildung gänzlich zu vermeiden. Um aus dem Dibromanilin die NH_2 Gruppe zu entfernen, trugen wir dasselbe in mit salpetriger Säure nahezu gesättigten Alkohol ein; die Reaction beginnt schon in der Kälte und wird durch Erwärmen vollendet; unter Entwicklung von Stickstoff und Aldehyd färbt sich die Flüssigkeit tief braunroth und Wasser fällt aus der erkalteten Lösung ein dunkles Oel, welches durch Destillation mit Wasserdämpfen von gleichzeitig gebildetem Harz getrennt, getrocknet und rectificirt wurde. Die so erhaltene Verbindung ergab bei der Analyse die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$, sie ist also ein flüssiges Dibrombenzol; dasselbe bildet eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von dem angenehmen Geruche der gebromten Benzole, die bei ca. 215°C . (uncorr.) siedet. Es erstarrte nicht in einer Kältemischung von Chlorcalcium und Eis, die die Temperatur -28°C . hatte, auch nicht als es in derselben stehend, mit einem scharfen Glasstabe berührt wurde, oder als man mit demselben bei dieser Temperatur innerhalb der Flüssigkeit an den Wänden des Gefässes kratzte; das Oel blieb vielmehr bei dieser niedrigen Temperatur vollkommen dünnflüssig.

Beim Rectificiren des Dibrombenzols beobachteten wir die Bildung nadelförmiger Krystalle in den zuletzt übergehenden Tropfen der Flüssigkeit; dieselben wurden abgepresst und zeigten nun den Schmelzpunkt von ca. 115°C .; ihre Menge betrug kaum einige Milligramme. Wir vermutheten, dass dieselben eine neue Modification des Tribrombenzols darstellen, die ihre Entstehung einer Verunreinigung des angewandten Dibromanilins mit Tribromanilin verdanken. Diese Vermuthung ist von dem Einen von uns durch einen direkten Versuch bestätigt worden. (S. die folgende Abhandlung.)

An der Verschiedenheit des von uns erhaltenen flüssigen Dibrombenzols von dem bekannten, prachtvoll krystallisirten, bei $+89^\circ$ schmelzenden 1,4 Dibrombenzol kann nach dem Gesagten nicht gezweifelt werden, und es ist hierdurch die Verschiedenheit des von Riche und Bérard aus festem Dibrombenzol erhaltenen Dibromanilins von dem gewöhnlichen Dibromanilin bewiesen. Von den oben aufgestellten Formeln ist somit die unserer Regel widersprechende Formel I widerlegt; sollte nun, wie es uns äusserst wahrscheinlich ist, die Formel II wirklich die Constitution des Dibromanilins ausdrücken, so muss die Stellung der Bromatome in unserem flüssigen Dibrombenzol die des Isoxylols 1, 3 sein. Leider ist es uns nicht ge-

lungen, diese Ansicht experimentell zu beweisen. Wir haben nämlich versucht, das flüssige Dibrombenzol, wie früher das feste, zu methylieren; allein wir fanden bei demselben die schon mehrfach, und zwar bei 1, 3 Verbindungen, beobachtete Eigenschaft, der Fittig'schen Methode der Methylierung nicht zugänglich zu sein. (Ein gleiches Verhalten wurde von Ador und V. Meyer beim 1, 3 Bromtoluol und 1, 3 Brombenzoesäuremethyläther, und von Engler beim 1, 3 Brombenzonnitril nachgewiesen). Wir beobachteten bei dem Versuche, das flüssige Dibrombenzol zu methylieren, genau die Vorschrift von Fittig, welche auch bei dem festen Dibrombenzol ein so günstiges Resultat ergeben hatte; die vollkommen getrocknete Mischung von flüssigem Dibrombenzol und Jodmethyl wurde in trockenem Aether mit Natrium in Berührung mehrere Tage in der Kälte sich selbst überlassen. Es schied sich eine nicht unbeträchtliche Salzmenge ab, die indessen hauptsächlich von der Zersetzung des Jodmethyls herührte; eben so wenig konnte durch Erwärmen der Mischung im Wasserbade eine Bethheiligung des Dibrombenzols an der Reaction erzielt werden. Es wurde endlich nach einigen Tagen die ätherische Flüssigkeit filtrirt, der Aether im Wasserbade abdestillirt, das hinterbleibende Oel gewaschen, getrocknet und mit eingesenktem Thermometer destillirt; dasselbe enthielt keine Spur eines Kohlenwasserstoffs der Benzolreihe, denn schon die zuerst übergehenden Tropfen sanken im Wasser unter. Dennoch hatte das Dibrombenzol durch die Einwirkung des Natriums eine Veränderung erfahren; dasselbe hatte einen widerwärtigen Geruch angenommen und ging nicht vollständig bei 213°C über, sondern zuletzt stieg das Thermometer über 250° , wobei ein ekelhaft riechendes, bräunliches Oel überging; dasselbe trat nur in geringer Menge auf und wir standen von der Untersuchung desselben ab. Ist es uns demnach auch nicht gelungen, die benachbarte Stellung auch des zweiten Bromatoms gegen die NH_2 Gruppe im Dibromanilin mit Sicherheit nachzuweisen, so beweisen unsere Versuche doch mit voller Bestimmtheit, dass, entgegen den bisher vorliegenden Angaben, eine Abstossung der Bromatome, wie wir sie im gewöhnlichen Dibrombenzol beobachten (1, 4), beim Dibromanilin nicht stattfindet; dieselben dienen daher, wenn auch in beschränkterem Maasse, der obigen Regel zur Bestätigung. —

Es liegen bereits 2 Angaben über flüssiges Dibrombenzol in der Literatur vor. Griess*) erhielt ein solches durch Erhitzen des β Diazobrombenzolperbromids (α nach Hofmann'scher Nomenclatur) mit Soda, von welchem er nur angiebt, dass dasselbe ein in der Kälte nicht erstarrendes Oel bildet. Ferner beobachtete Riess**),

*) Jahresber. 1867, S. 609.

**) Diese Berichte II. S. 61, ferner Dissertation, 1869. Zürich.

dass bei der Darstellung des festen Dibrombenzols sich ein flüssiges Isomeres in sehr geringer Menge bildet. Dasselbe erstarrt, wenn man es in einer Kältemischung mit einem scharfen Glasstabe berührt, schmilzt bei -1°C und siedet bei ca. 214° . Der Siedepunkt dieses Körpers stimmt demnach mit dem unserer Verbindung ziemlich genau überein, während dagegen die letztere in der Kälte nicht erstarrt. Um die Substanz noch weiter mit der Riese'schen vergleichen zu können, haben wir dieselbe nitriert. Riese erhielt durch Auflösen seines Dibrombenzols in rauchender Salpetersäure ein in radial gruppirten Nadeln krystallisirendes, bei 58°C . schmelzendes Mononitroderivat. Riese giebt an, dass sich sein Dibrombenzol in der concentrirtesten Salpetersäure unter spontaner Erwärmung leicht auflöst. Unsere Verbindung zeigte beim Eintragen in äusserst stark rauchende Salpetersäure (rothe rauchende Säure des Handels, die durch einen Luftstrom entfärbt war) keine bemerkbare Reaction. Beim Erwärmen löste sie sich und beim Erkalten schieden sich prachtvolle, lange, concentrisch gruppirte Nadeln ab, die sich auf Zusatz von Wasser vermehrten und die durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt wurden. Die Verbindung bildet dann feine, verfilzte, glänzende Nadeln von lichtgelber Farbe.

Der Schmelzpunkt lag bei 60 bis 61°C . Derselbe ist dem der Riese'schen Verbindung (58°) so nahe, dass wir glaubten, eine geringe Verunreinigung habe den Schmelzpunkt unserer Substanz etwas verändert. Allein wir fanden denselben nach 3maligem Umkrystallisiren aus Alkohol genau bei derselben Temperatur $60-61^{\circ}\text{C}$. Man sieht, dass die beiden Dibrombenzole manche Verschiedenheiten zeigen, so namentlich das Verhalten in niedriger Temperatur, ferner gegen Salpetersäure und in Bezug auf den Schmelzpunkt der Nitroprodukte, während andererseits die Siedepunkte der Substanzen, sowie die Form der Nitroproducte übereinstimmen. —

Wir wollen noch erwähnen, dass wir, um Versuche in der nämlichen Richtung über das Verhalten der Nitrogruppe anzustellen, das aus Binitrobenzol entstehende α Nitranilin weiter zu nitriren versucht haben, bisher aber ohne Erfolg. Dasselbe wird von rauchender Salpeterschwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen, sondern nur in das Salz umgewandelt; erwärmt man gelinde, so tritt eine Reaction ein, allein die erkaltete, rothgelbe Flüssigkeit scheidet beim Fällen mit Eis nur ein gelbes, klebriges Harz ab, aus welchem wir kein krystallisirtes Produkt erhalten konnten. In der Hoffnung, bessere Resultate zu erhalten, haben wir sodann das α Nitranilin vor der Nitrirung acetylirt. Reibt man α Nitranilin mit der berechneten Menge Chloracetyl in einer Reibeschale zusammen, so erhält man unter heftiger Reaction eine feste Masse, die durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht rein erhalten wird. Das

so gewonnene α -Nitroacetanilid bildet hellgelbe, stark glänzende Blättchen, die bei 141 — 143° C. schmelzen. (Das bisher bekannte β -Nitroacetanilid, das man durch Nitriren von Acetanilid erhält, schmilzt nach Rudnew*) bei 207° C.). Auch aus dieser Verbindung haben wir bisher kein wohlcharakterisiertes Nitroproduct erhalten können, doch setzen wir die Versuche in dieser Richtung fort.

Wir bemerken schliesslich, dass wir gegenwärtig das Dibromanilin von Riche und Bérard (aus festem Dibrombenzol) untersuchen, um seine Verschiedenheit vom gewöhnlichen Dibromanilin direkt zu zeigen.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium des Polytechnicums, Dec. 1871.

279. Otto Stüber: Ueber das Tribromanilin.

(Eingegangen am 11. December.)

In der vorstehenden Mittheilung wurde eines in Nadeln krystallisirenden, bei 115° C. schmelzenden, Körpers erwähnt, welcher sich als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dibrombenzol aus Dibromanilin gebildet hatte, und der seiner Entstehungsweise nach für eine neue Modification des Tribrombenzols gehalten werden musste. Um diese Vermuthung zu prüfen, habe ich auf Anregung des Hrn. Professor V. Meyer versucht, aus dem Tribromanilin die NH_2 -Gruppe nach der Griess'schen (neuerdings von Wroblewsky modificirten) Methode zu eliminiren, um so ein Tribrombenzol zu erhalten und dasselbe mit dem vorher erhaltenen Körper vergleichen zu können.

Tribromanilin, durch Behandlung von salzsaurem Anilin mit Brom erhalten, wurde in kleinen Portionen in Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt war, eingetragen. Die Reaction beginnt schon in der Kälte; erwärmt man die Flüssigkeit, so entwickeln sich Ströme von Stickstoff und Aldehyd und beim Erkalten scheiden sich reichlich lange, seidenglänzende, braune Nadeln aus; dieselben werden abfiltrirt und aus dem Filtrat das Gelöstgebliebene durch Fällen mit Wasser oder durch weiteres Eindampfen gewonnen. Es gelingt nicht, selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren, den Farbstoff zu entfernen; der Körper wurde daher abgepresst und destillirt. Durch Umkrystallisiren des Destillats aus siedendem Alkohol erhält man die Substanz leicht in feinen, blendendweissen Nadeln, welche in ihrem Habitus mit dem vorher (S. 958) erhaltenen Körper so vollständig übereinstimmten, dass an der Identität nicht gezweifelt werden konnte. Der Körper schmilzt im reinen Zustande bei 118,5° C. und löst sich wenig in kaltem, schwierig selbst in siedendem Alkohol.

*) Ztschr. Ch. 1871, S. 202.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Tribrombenzols. Dasselbe sublimirt schon im Wasserbade langsam in weissen, der sublimirten Benzoesäure ähnlichen, breiten Nadeln. Das bisher einzig bekannte Tribrombenzol schmilzt bekanntlich bei 44° C. und ist demnach von dem von mir erhaltenen Körner durchaus verschieden.

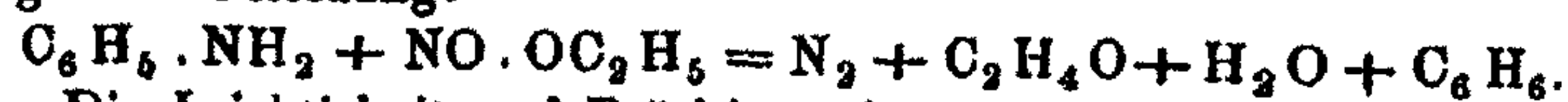
Was die Stellung der Bromatome in dem neuen Tribrombenzol anbelangt, so bleibt die Wahl nur zwischen den Formeln 1, 2, 3 und 1, 3, 5; denn da das bisher bekannte, bei 44° C. schmelzende Tribrombenzol durch Bromirung des festen (bei 89° C. schmelzenden) Dibrombenzols entsteht und dieses nach den Versuchen von V. Meyer*) der Terephtalsäure entspricht und also der 1, 4 Reihe angehört, so kommt jenem die Formel 1, 2, 4 zu (das ist die des Pseudocumols), und der von mir erhaltene Körper kann daher nur dem Mesitylen oder dem bisher unbekanntem 1, 2, 3 Trimethylbenzol entsprechen.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium des Polytechnicums, Dec. 1871.

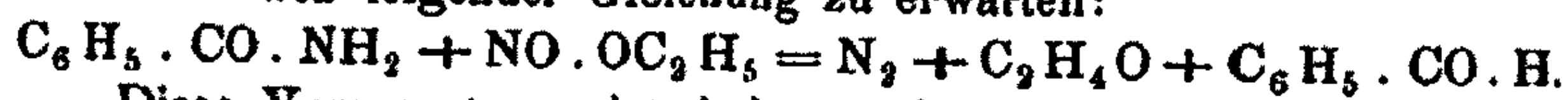
280. Victor Meyer und O. Stüber: Notiz über die Einwirkung des Salpetrigsäure-Aethers auf Benzamid.

(Eingegangen am 11. Decbr.)

Durch Eintragen der aromatischen Amine in mit salpetriger Säure behandeltem Alkohol, also eine alkoholische Lösung von Salpetrigsäure-Aether, wird bekanntlich die NH₂ Gruppe direkt durch Wasserstoff ersetzt; dieser Vorgang entspricht, beispielsweise beim Anilin, der folgenden Gleichung:



Die Leichtigkeit und Präcision, mit welcher diese Reaction sich vollzieht, liess uns hoffen, auf dieselbe einen einfachen Uebergang von den Säuren zu den Aldehyden basiren zu können, indem man die Säuren zunächst in Amide überführt und die Amidgruppe der letzteren durch Wasserstoff ersetzt. Offenbar war, eine analoge Einwirkung des Salpetrigsäureäthers auf die NH₂ Gruppe der Säureamide vorausgesetzt, bei der Einwirkung desselben auf Benzamid, die Bildung von Bittermandelöl nach folgender Gleichung zu erwarten:



Diese Voraussetzung ist indessen durch den Versuch nicht bestätigt worden, die Reaction nimmt vielmehr einen ganz andern, nicht uninteressanten Verlauf; es tritt nämlich in diesem Falle eine Oxydation der Oxäthylgruppe zu Aldehyd nicht ein, sondern dieselbe tritt unverändert als OC₂H₅ an Stelle des NH₂ in das Molekül des Benzamids ein.

*) Ann. Chem. Pharm. 156, S. 281.

Trägt man reines Benzamid in absoluten Alkohol, der mit gut getrockneter salpetriger Säure nahezu gesättigt ist, ein, so reagiren dieselben äusserst träge unter gelinder Gasentwicklung. Erhitzt man aber die Mischung im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 120° C., so ist die Reaction nach kurzer Zeit vollendet. Beim Oeffnen des Rohrs entweichen Ströme von Stickstoff und der Röhreninhalt bildet eine klare, etwas gebräunte Flüssigkeit. Giesst man dieselbe in Wasser, so scheidet sich in reichlicher Menge ein Oel von dem angenehmen Geruche des Benzoäthers ab, welches gewaschen, getrocknet und destillirt wi.d. Man erhält so ein wasserhelles, farbloses Liquidum von starkem Lichtbrechungsvermögen, welches bei 209–210° C. siedet und alle Eigenschaften des benzoësauren Aethyls besitzt. Kalt gehaltene Salpeterschwefelsäure führte dasselbe mit Leichtigkeit in Nitrobenzoëäther über, den wir aus Alkohol in den bekannten, stark glänzenden durchsichtigen Blättern erhielten, die bei 40,5° C. schmolzen.

Es entsteht somit bei Einwirkung von Salpetrigäther auf Benzamid neben Stickstoff Benzoëäther und die Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + \text{NO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$$

Während also die NH₂ Gruppe im Anilin und im Benzamid durch Salpetrigsäurehydrat in ganz gleicher Weise verändert, nämlich durch OH ersetzt wird, zeigt sie ein durchaus verschiedenes Verhalten gegen Salpetrigsäureäther, je nachdem sie an C₆H₅ oder an C₆H₅ CO gebunden ist.

Interessant erscheint die Anstellung des entsprechenden Versuches beim Pikramid, da dies einerseits ein trinitrirtes Anilin ist, während es andererseits die Eigenschaften eines Säureamids zeigt. Wir sind mit der Anstellung dieses Versuches beschäftigt.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium des Polytechnicums, Dec. 1871.

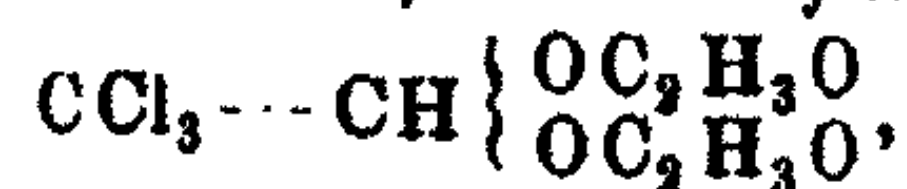
281. Victor Meyer und L. Dulk: Ueber Chloral.

(Eingegangen am 11. Decbr.)

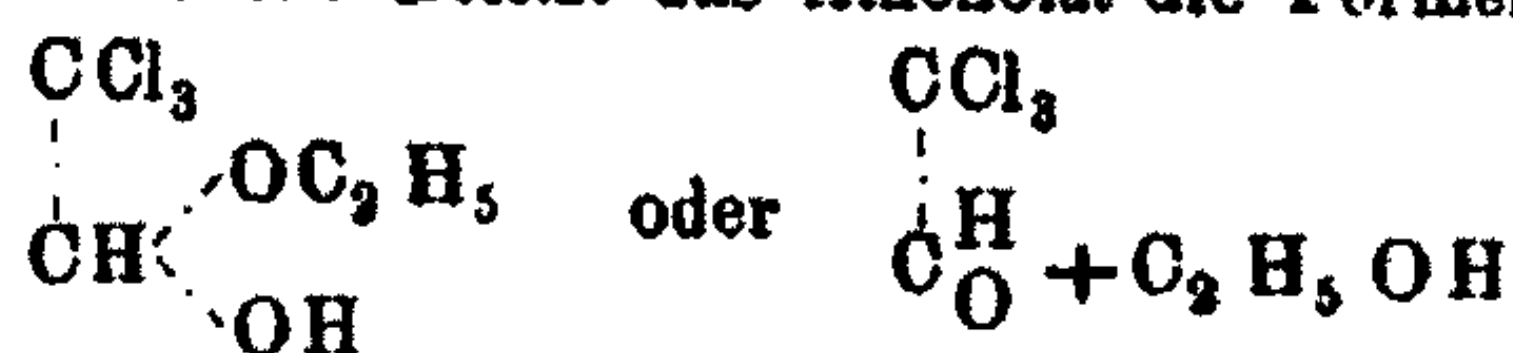
Der Eine von uns*) hat vor längerer Zeit die Einwirkung des Chloracethyls auf Chloralhydrat untersucht, um Material zur Entscheidung der Frage zu gewinnen, ob das Chloralhydrat ein 2 atomiger Alkohol von der Formel $\text{CCl}_3 - \text{CH} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \end{cases}$ also Trichloräthylidenglycol, oder eine Krystallwasserbindung des Chlorals, $\text{CCl}_3 - \text{COH} + \text{H}_2\text{O}$

*) Diese Berichte III. S. 445.

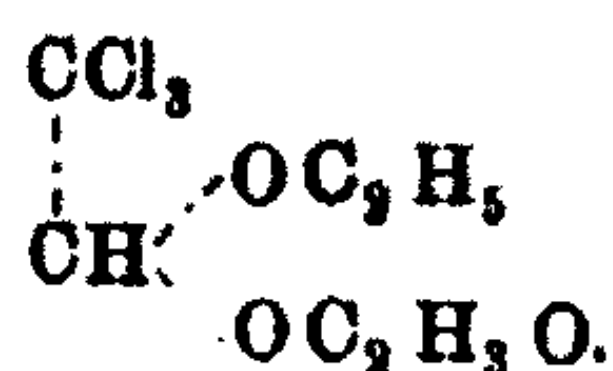
sei. Dieser Versuch führte nicht zu dem erwarteten Ziel; es entstand nicht, wie man annehmen konnte, ein Diacetylchloralhydrat,



sondern das Chloracetyl wirkte zunächst wasserentziehend, indem es das Chloralhydrat in Chloral umwandelte, und letzteres vereinigte sich mit einem zweiten Molekül Chloracetyl direkt zu Tetrachloressigäther: $\text{CCl}_3 - \text{CHCl} - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Der Gedanke lag nahe, den entsprechenden Versuch beim Chloralalkoholat auszuführen; da die Abspaltung von Alkohol jedenfalls weniger leicht stattfindet, wie die von Wasser, so konnte hier eine bestimmtere Antwort auf die Frage erwartet werden: Besitzt das Alkoholat die Formel:

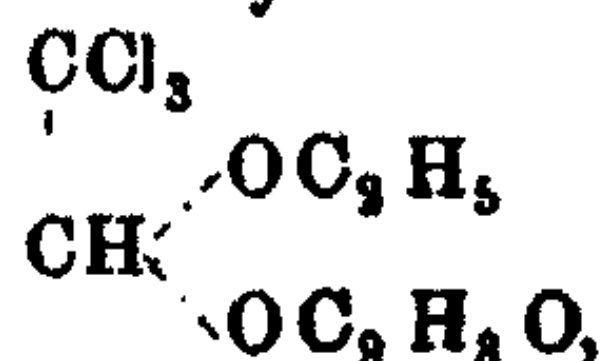


Im ersteren Falle war, da eine Ablösung eines Moleküls Alkohol aus einer derartigen Verbindung durch die Einwirkung des Chloracetyls nicht wahrscheinlich ist, die Bildung eines acetylierten Chloralalkoholats,

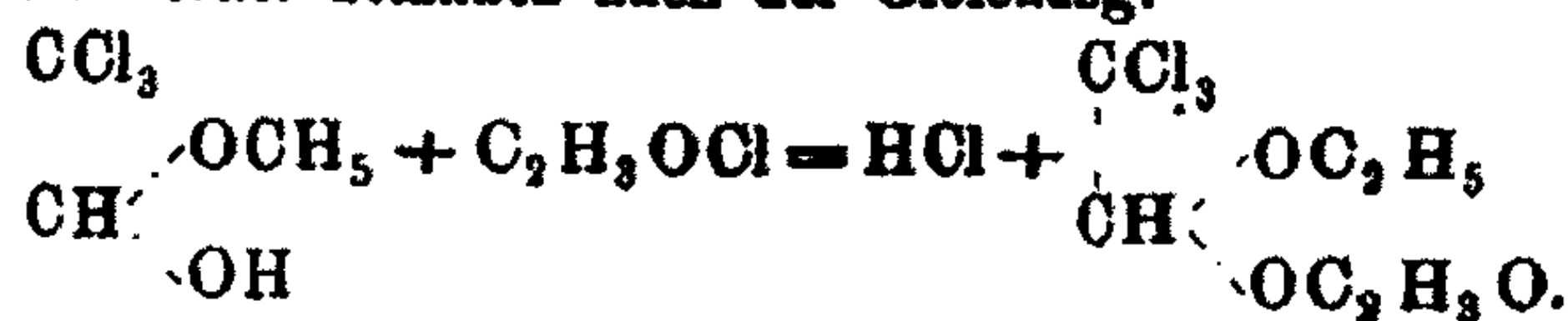


zu erwarten, während im zweiten Falle Chloral und Alkohol gesondert wirken mussten, so dass Essigäther und das oben erwähnte Chloracetyl-Chloral (Tetrachloressigäther) hätten entstehen müssen. Der Versuch hat im Sinne der ersten Formel entschieden.

Einwirkung von Chloracetyl auf Chloralalkoholat. Uebergießt man reines getrocknetes Chloralalkoholat mit Chloracetyl, so findet schon in der Kälte Einwirkung statt. Durch Erwärmen im Wasserbade am aufsteigenden Kühler vollendet man die Reaction, welche unter reichlicher Salzsäureentwicklung vor sich geht. Man giesst darauf die erkaltete Flüssigkeit in Wasser, wäscht sie mehrmals mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt. Es gelingt so leicht, ein constant siedendes Product zu erhalten. Dasselbe erwies sich als das erwartete acetylierte Chloralalkoholat,

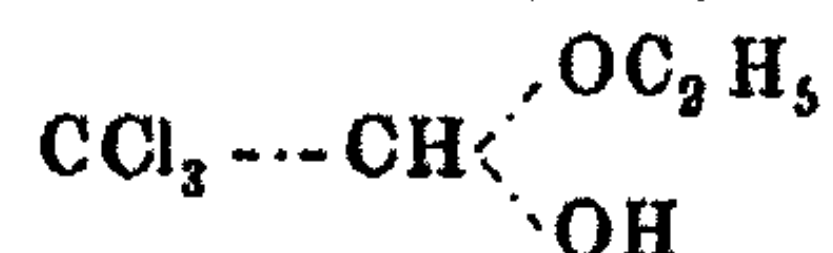


die Reaction verlief demnach nach der Gleichung:

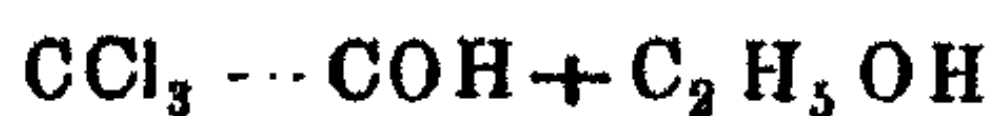


Das Acetylchloralalkoholat bildet ein farbloses, wasserhelles Oel von angenehmem Geruche, welcher dem des Chloracetyl-Chloral ähnlich ist. Es siedet constant und unzersetzt bei 198° C. (uncorrigirt). Sein spezifisches Gewicht ist 1,327 bei 11° C. (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Chlorbestimmung und Verbrennung ergeben die für die Formel $C_6Cl_3H_9O_3$ berechneten Zahlen. Der Körper ist sehr beständig und wird selbst beim Kochen mit concentrirter Kalilauge nicht merklich angegriffen.

Der beschriebene Versuch beweist in unzweideutiger Weise die obige Constitutionsformel des Chloralalkoholats und fordert zu erneuter Untersuchung des Chloralhydrats, das sich gegen Chloracetyl so durchaus anders verhält, auf, um zu entscheiden, ob bei der vollständigen Analogie, die dasselbe in Bildungsweise und Eigenschaften mit dem Alkoholat zeigt, auch die Constitution eine entsprechende oder verschiedene sei. Das Resultat des obigen Versuchs steht in vollkommener Uebereinstimmung mit der interessanten Beobachtung Henry's*) über die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf Chloralalkoholat. Henry erhielt hierbei die Verbindung $CCl_3 - - CHCl - - OC_2H_5$, deren Bildung sich unter der Annahme der Formel



für das Alkoholat direkt ergibt, während sie sich bei Annahme der Formel



nur schwierig erklären liesse.

Das Rohprodukt der Einwirkung von Chloracetyl auf Chloralalkoholat ist keineswegs reines Acetylchloralalkoholat; die Flüssigkeit beginnt vielmehr schon unter 100° zu sieden und das Thermometer steigt, ohne an irgend einer Stelle constant zu werden bis ca. 130°, sodann steigt es rapide und zeigt alsbald den Siedepunkt der reinen Substanz, welche schon nach 2- bis 3maligem Rectificiren constant bei 198° siedet. Wir haben uns vergeblich bemüht, aus dem unter 130° siedenden Antheile der Flüssigkeit eine reine Verbindung zu erhalten; trotz sehr oft wiederholtem Fractioniren zeigte sich nirgends ein constanter Siedepunkt; es schien uns endlich zwischen 100 und 105° das Thermometer am langsamsten zu steigen, wir fingen daher das bei dieser Temperatur übergehende für sich auf. Dasselbe löste sich zum Theil in Wasser und schien Chloral zu enthalten. Wir wuschen es daher anhaltend mit Wasser, trockneten über Chlorcalcium und analysirten es. Es wurden indessen keine für irgend eine wahrscheinliche Formel passenden Zahlen erhalten. (Gefunden: C: 30,48 %, H: 5,45 %, Cl: 40,94 %.) Wir standen daher vor-

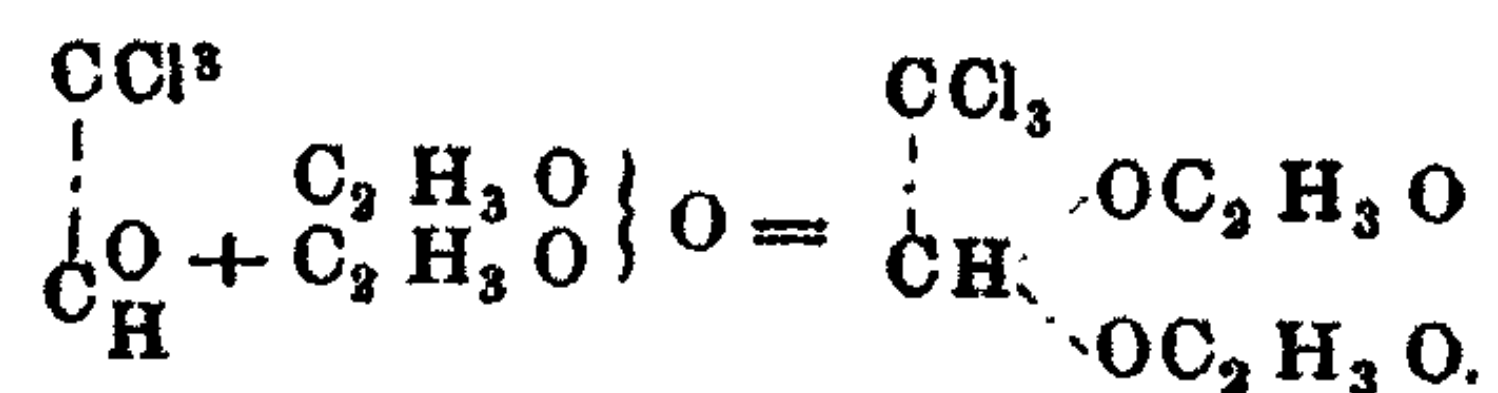
*) Diese Berichte IV. S. 101 und S. 435.

länglich von der Untersuchung dieses augenscheinlich als Nebenprodukt, wenn auch in nicht unerheblicher Menge, auftretenden Gemisches von durch Fractioniren nicht trennbaren Substanzen ab und begnügten uns mit der Untersuchung des Hauptproduktes, deren Ergebnisse oben mitgetheilt sind.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chloral. Nachdem uns die Darstellung des Acetyl-Aethylchloralhydrats gelungen war, war es in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch das Diacetyl-

chloralhydrat, $\text{CCl}_3 \text{---} \text{CH} \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \end{cases}$, dessen Darstellung, wie

früher angegeben*), durch Behandlung von Chloralhydrat mit Chloracetyl nicht gelingt, existiren müsse. Wir haben daher nach einem andern Wege zur Darstellung einer derartigen Substanz gesucht und dies ist uns vollständig gelungen, indem wir die Einwirkung des Essigsäureanhydrides auf wasserfreies Chloral untersuchten. Mischt man diese beiden Verbindungen im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte, so findet weder in der Kälte noch bei gelindem Erwärmen irgend welche Reaction statt. Erhitzt man die Mischung indessen einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 150°C ., so findet Vereinigung statt, nach der Gleichung:



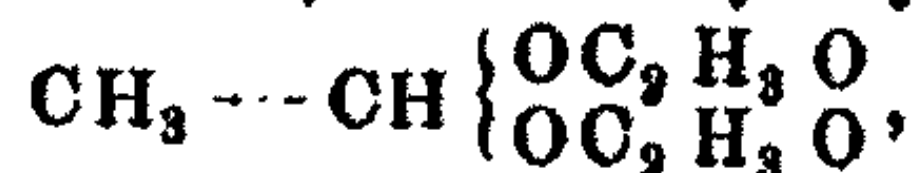
Die Reaction verläuft ohne Bildung von Nebenprodukten.

Der Röhreninhalt, welcher sich bei der Digestion hellgelb färbt (bei stärkerem Erhitzen, bis 170° , tritt Schwärzung ein), wird der fraktionirten Destillation unterworfen, wobei zuerst etwas unverbundenes Chloral und Essigsäureanhydrid übergehen, bald aber steigt der Siedepunkt über 200° und nach einigen Rectificationen siedet das Produkt constant. Die so erhaltene Substanz ist das erwartete Di-

acetylchloralhydrat, $\text{CCl}_3 \text{---} \text{CH} \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \end{cases}$. Seine Zusammensetzung stimmt genau mit der Formel $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}_7\text{O}_4$ überein. Diese Verbindung bildet wie die vorige ein wasserhelles, mit Wasser nicht mischbares Oel, welches unzersetzt bei $221 - 222^\circ\text{C}$. (uncorrigirt) siedet. Das spezifische Gewicht desselben ist 1,422 bei 11°C . (bez. auf Wasser von gleicher Temperatur). Sein Geruch ist dem der früher beschriebenen Verbindungen ähnlich, doch weniger angenehm. Kalilauge ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Kochen jedoch tritt sogleich der Geruch des Chloroforms auf.

*) V. Meyer, l. c.

Die Bildung dieses Diacetyl - Trichloräthylidenglycols erfolgt in ganz entsprechender Art, wie die der analogen chlorfreien Verbindung. Bekanntlich erhielt Geuther*) das Diacetyläthylidenglycol,



durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid und Aldehyd auf 180°.

Die vorstehend mitgetheilten Thatsachen sind die ersten Ergebnisse einer eingehenden Untersuchung über das Chloral und seine Derivate, über welche wir der Gesellschaft bald Weiteres mittheilen zu können hoffen. Wir wollen hier noch erwähnen, dass Eisessig und Chloral beim Mischen unter lebhafter Erwärmung aufeinander wirken und eine Flüssigkeit liefern, die bei langsamem Verdunsten schöne Krystalle absetzt. Sehr interessant ist das Verhalten des Chlorals gegen Trimethylamin. Bringt man Chloral (durch Destillation über Zinkoxyd vollständig von Salzsäure befreit) in einer Kältemischung zu wasserfreiem Trimethylamin, so vereinigen sie sich unter Zischen zu einer blendend weissen Krystallmasse, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist und daraus in prachtvollen, grossen, glänzenden Prismen erhalten wird, welche bei 46—48° schmelzen. (Wir beabsichtigen die Einwirkung des Trimethylamins auch auf andere Aldehyde zu untersuchen.) Die Dämpfe von Chloral und von Trimethylamin bilden mit einander dicke, weisse Nebel, wie Salzsäure und Ammoniak. — Mit der Untersuchung der so entstehenden Körper sind wir gegenwärtig beschäftigt.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium des Polytechnicums, Dec. 1871.

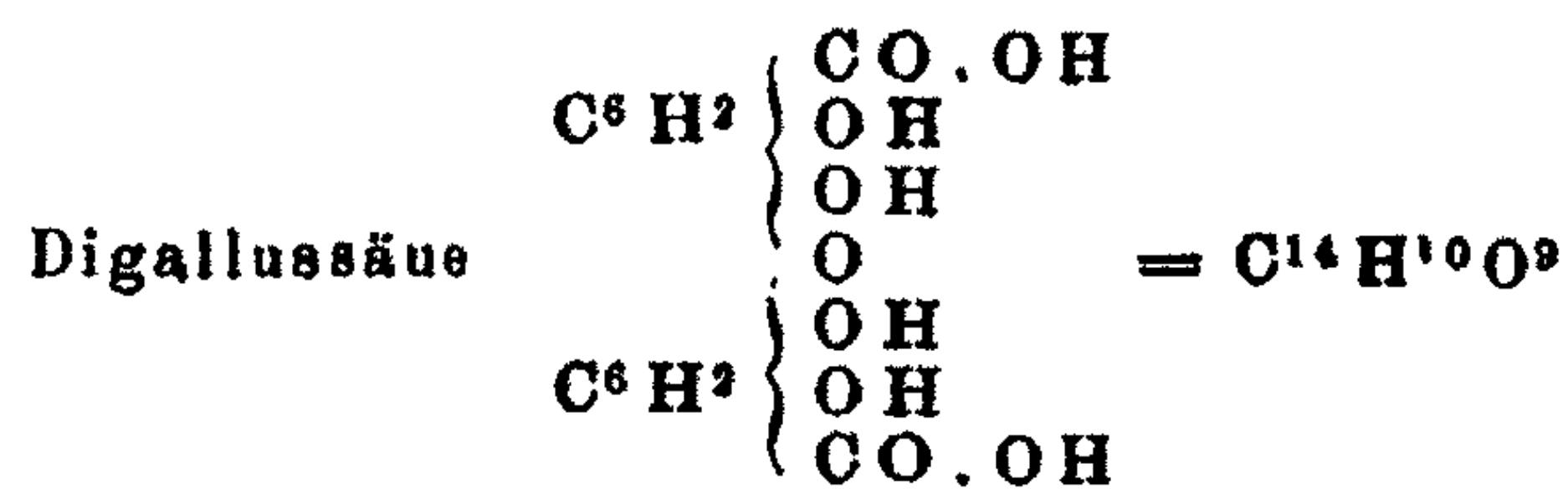
282. Hugo Schiff: Ueber Gerbsäure und einige Derivate derselben.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Verfolg meiner früher mitgetheilten Versuche über Umwandlung der Gallussäure in Gerbsäure (diese Berichte IV, S. 231) habe ich die bereits von Löwe beobachtete Einwirkung der Arsensäure auf Gallussäure einer genaueren Prüfung unterzogen. Selbst verdünnte wässrige oder weingeistige Lösungen von Gallussäure werden durch Kochen mit Arsensäure in Gerbsäure umgewandelt, ohne dass dabei die Arsensäure verändert wurde. Eine kleine Menge Arsensäure verwandelt eine verhältnissmässig grosse Menge von Gallussäure. Ellagsäure bildet sich hierbei selbst in concentrirteren Lösungen nicht; sie bildet sich erst beim Erhitzen der trocknen Substanzen auf 120—160° und die Arsensäure wird dabei zu arseniger Säure reducirt.

*) Ann. Ch. Ph. 106, S. 249.

Durch Umwandlung der Gallussäure mittelst der Arsensäure kann die Gerbsäure leicht in grösserer Menge rein erhalten werden und ich habe mich nur durch Analyse reinerer Substanz überzeugt, dass die zuckerfreie Gerbsäure in der That



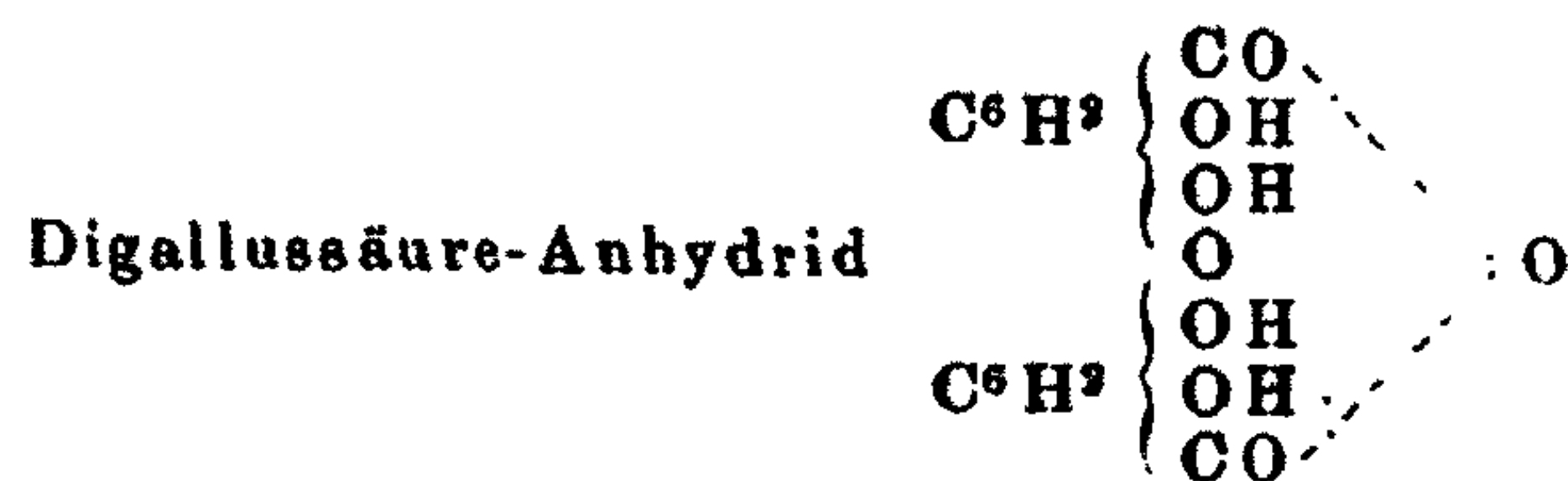
ist. Ich habe ferner einige Bleisalze dargestellt, welche, je nachdem man einen Ueberschuss von Gerbsäure oder von Bleiacetat anwendet, die Zusammensetzung:



haben. Obiger Formel entsprechend können noch vier Acetyle oder Benzoyle in die Digallussäure eingeführt werden.

Die Tetracetylgerbsäure $\text{C}^{14}\text{H}^6(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^4\text{O}^9$ ist eine weisse, blumenkohlähnlich krystallisirte Verbindung, kaum löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in kochendem Weingeist. Sie giebt keine Eisenreaction mehr und lässt mit concentrirter Schwefelsäure bei 100° Rufigallussäure entstehen.

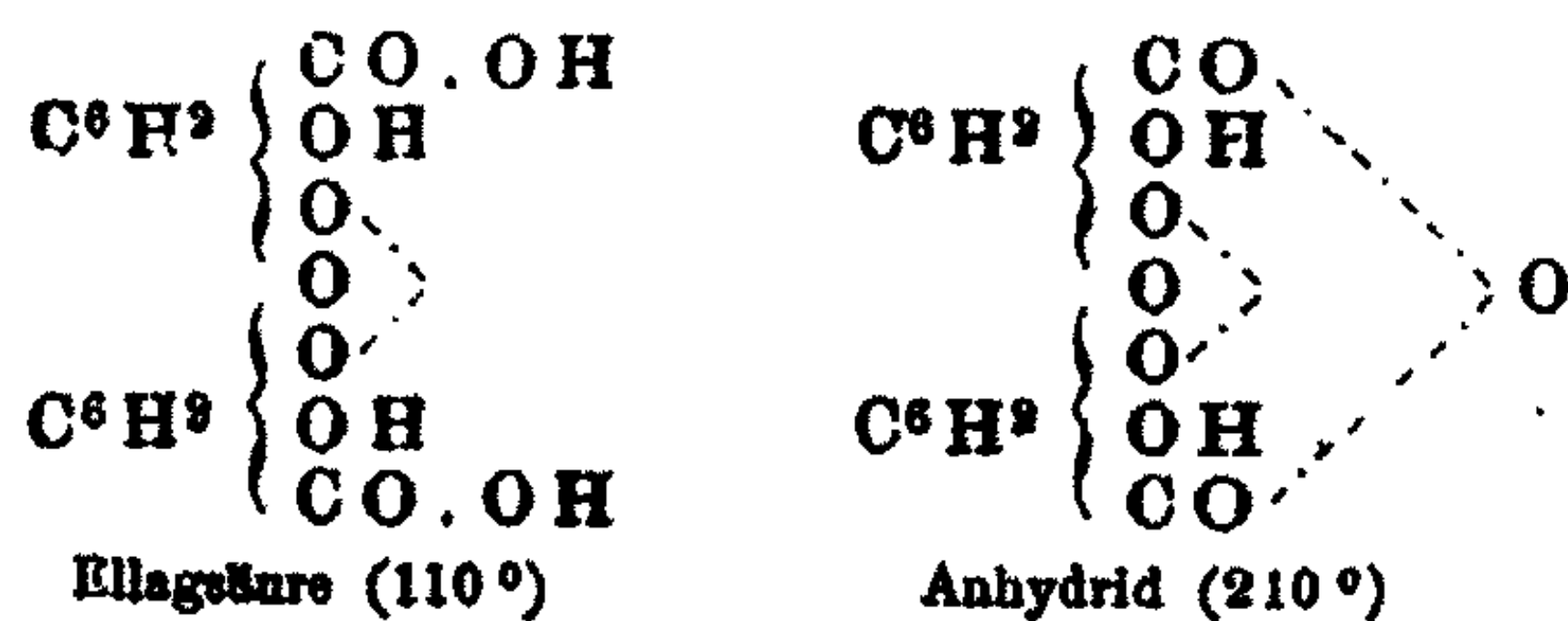
Rufigallussäure entsteht mit grosser Leichtigkeit auch aus Digallussäure, wenn man sie bei $70-80^\circ$ mit Schwefelsäure behandelt. Ferner bildet sie sich aus Gallussäureäther unter Abscheidung von Alkohol und aus dem Aether der Triacetylgerbsäure unter Bildung von Essigäther. Die Schwefelsäure reagirt also bei der Bildung von Rufigallussäure auf die Gruppen $(\text{CO} \cdot \text{OH})$; beachtet man ausserdem, dass die Rufigallussäure nicht mehr die Eigenschaften einer Säure besitzt, so gelangt man zu dem Schluss, dass sie wohl nichts anderes als



sein kann. Die Rufigallussäure kann in der That noch vier Acetyle aufnehmen und die in dieser Weise entstehende acetylrte Verbindung $\text{C}^{14}\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^4\text{O}^8$ kann aus kochendem Eisessig in kleinen, gelben oder grüngelben Prismen erhalten werden. Sie sind selbst in kochendem Alkohol nur wenig löslich. Mit Kali färben sie sich gelb, später violett.

Ist die bisherige Formel der bei $200-220^\circ$ getrockneten Ellagsäure $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^8$ wirklich diejenige des sog. Säurehydrats, so bleibt

die Zusammensetzung der tri- und tetra-metallischen Salze, sowie der Umstand, dass sie mit Eisensalzen noch die Phenolreaction giebt, völlig unerklärbar. Die Bildung der Ellagsäure mittelst Reduction durch Arsensäure lässt sie vielmehr als eine wasserstoffärmere Digallussäure betrachten, in welchem Falle dann die bei 100° getrocknete Säure das eigentliche Hydrat darstellt. Die beiden Formeln



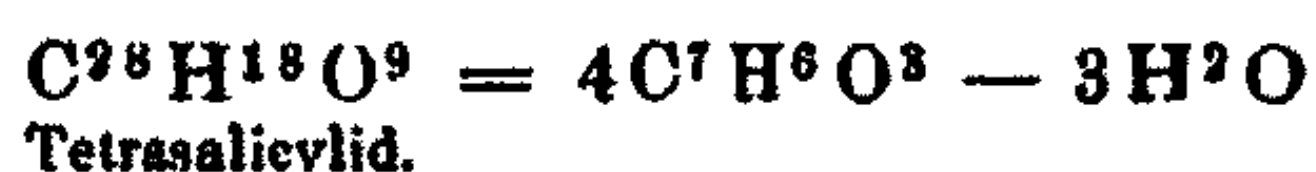
entsprechen sämtlichen Reactionen der Ellagsäure. Wasserstoffaddition ist mir übrigens bis jetzt noch nicht gelungen.

Der bereits 1864 von Grimaux beschriebene Gallussäureäther wird durch Arsensäure in concentrirter Lösung nur schwierig angegriffen. Leichter wirkt Phosphoroxchlorid, aber in beiden Fällen werden Gemenge erhalten, aus welchen ich den Gallussäureäther nicht rein abscheiden konnte.

Triacetyl-gallussäureäther $\text{C}^7\text{H}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^3 \cdot \text{C}^9\text{H}^5 \cdot \text{O}^5$ ist eine syrupartige Flüssigkeit, welche noch weniger reactionsfähig ist. Er giebt keine Eisenreaction und fällt Bleisalze nicht mehr, während der Gallussäureäther sich mit Eisenchlorid dunkelblau färbt und mit überschüssigem Bleiacetat ein schönes, weisses Pulver von der Zusammensetzung $\text{C}^7\text{H}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^5 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{Pb}^2$ entstehen lässt.

Das Hauptprodukt der trocknen Destillation des Gallussäureäthers ist Pyrogallussäure und nicht ein Aethylderivat derselben, wie Grimaux angiebt.

Auch die Salicylsäure kann durch directe Einwirkung des Phosphoroxchlorids in condensirtere Verbindungen verwandelt werden. Der in heissem Wasser nicht lösliche Antheil des Produkts enthält zwei Verbindungen:



Ersteres krystallisirt aus kochendem Weingeist; letzteres ist ein festes, brüchiges Harz.

Auch Nitrosalicylsäure ist der Reaction des Phosphorchlorids zugänglich.

Salicylaldehyd giebt ein purpurrothes, nicht krystallisirendes Condensationsprodukt, welches sich in Alkalien mit prachtvoll violetter Farbe löst.

Florenz, Istituto superiore.

283. E. Ludwig: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 11. December, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bei fortgesetztem Studium der chinonartigen Derivate des Naphtols, (über welche Hr. Graebe und ich bereits früher Mittheilungen gemacht haben*), zeigte sich, dass die Hydroxylgruppe in denselben leicht durch die Gruppe NH_2 vertreten werden kann, wenn man Ammoniak einwirken lässt. So liefert z. B. Oxynaphtochinon ($\text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{OH}$) durch Behandlung mit wässriger oder alkoholischer Ammoniaklösung bei $100^\circ - 110^\circ$ Amidonaphtochinon ($\text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{NH}_2$).

Da nach einer in No. 16 dieser Berichte enthaltenen Mittheilung Hr. H. Salkowski mit einem ähnlichen Thema sich beschäftigt, so sah ich mich zur Veröffentlichung dieser kurzen Notiz veranlasst, welcher ich bald ausführlichere Resultate folgen lassen werde.

Wien, 9. December 1871.

284 L. Pratesi: Notiz über Amidobenzolsulfosäure.

(Eingegangen am 12. December.)

Das Gemenge isomerer Phenolsulfosäuren, das durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenol erhalten wird, von der Verunreinigung mit den beiden reagirenden Körpern befreit, verbindet sich mit Anilin zu einem krystallinischen, in Wasser und Alkohol löslichen Salz.

Wenn dieses von Schwefelsäure vollkommen gereinigte Salz der trockenen Destillation unterworfen wird, schmilzt es indem es Phenol giebt und erstarrt wieder gegen Ende der Reaction, während Anilin und schweflige Säure frei werden, so dass sich schwefligsaures Anilin im Retortenhalse condensirt.

Zieht man den Destillationsrückstand, der, wenn man die Temperatur nicht zu hoch gesteigert hat, nur schwach gebräunt ist, mit siedendem Wasser aus, so bleibt ein kohlenartiger Körper ungelöst und beim Abkühlen der wässrigen Lösung scheiden sich farblose Krystalle ab. Dieselben besitzen saure Reaction, geben Salze mit

*) Ann. Chem. Pharm. 154, 308.

Kalium, Natrium, Blei, Kupfer und liefern mit Brom behandelt Tribromanilin.

Aus diesen Reactionen und dem Studium der dabei entstehenden Körper, sowie aus der Löslichkeit der Krystalle und ihrem Verhalten in der Wärme kann man schliessen, dass sie Amidohenzolsulfosäure $C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ SO_3H \end{cases}$ sind, isomer mit Laurent's Sulfanilsäure (Compt. rend. XXXI. 538), dagegen identisch mit der Sulfanilsäure von Gerhardt (Journ. de Pharm. [3] X. 5), von Hofmann und Buokton (Chem. Soc. G. J. IX. 259) und von Schmitt (Jahresb. f. 1861).

285. B. S. Dale und G. Schorlemmer: Ueber das Aurin.
Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 20. Decbr.)

Um reines Aurin darzustellen löst man das Handelsproduct in heissem Weingeist und setzt zu der concentrirten Lösung weingeistiges Ammoniak. Eine in Weingeist unlösliche, krystallinische Verbindung von Aurin und Ammoniak scheidet sich aus, während die anderen im Rohproduct enthaltenen Körper in Lösung bleiben. Der Niederschlag wird vermittelst der Bunsen'schen Filtrirpumpe mit Weingeist gewaschen. Der Luft ausgesetzt dunstet aus dieser Verbindung fortwährend Ammoniak ab und zuletzt bleibt reines Aurin zurück, das man natürlich rascher erhält, wenn man den Körper mit verdünnter Essigsäure behandelt.

In unserer letzten Mittheilung haben wir Analysen des aus Essigsäure krystallisirten Aurins mitgetheilt. Die daraus berechneten Formeln bedürfen jedoch einer Berichtigung. Die so erhaltenen Präparate halten selbst bei höherer Temperatur hartnäckig Wasser und Essigsäure zurück. Dieselbe Thatsache wurde von Fresenius beobachtet, der kürzlich eine Notiz über denselben Gegenstand veröffentlichte.*)

Aus heisser concentrirter Salzsäure krystallisirt das Aurin in haarförmigen, rothen Nadeln, welche bei 110° getrocknet noch Salzsäure enthalten und selbst wenn man verdünnte Auflösungen von Aurin in Natronlauge mit verdünnter Salzsäure fällt, erhält man ein Präparat, aus dem Wasser nicht alle Salzsäure auswäscht.

Bei der freiwilligen Verdunstung einer weingeistigen Lösung krystallisirt das Aurin in mattrrothen Nadeln, mit grünem Flächenglanz. Die bei 110° getrocknete Verbindung enthält keinen Weingeist, aber

*) Journ. pract. Chem. No. 10. 1871.

noch Wasser, das erst zwischen 140—180° entweicht; die Krystalle verändern dabei ihr Ansehen nicht und können selbst bis 200° erhitzt werden, ohne weitere Veränderung. Dies stimmt nicht mit Fresenius' Angabe, nach welchem die aus Essigsäure oder Weingeist krystallisirte Verbindung bei 150° schmilzt. Die Analyse des bei 200° getrockneten Aurins macht die Formel $C_{20}H_{14}O_3$ sehr wahrscheinlich und wenn dieselbe richtig ist, hätte man folgende Gleichung für seine Entstehung:



Die bei 110° getrocknete Verbindung enthielt 5,4 g Wasser, welches der Formel $C_{20}H_{14}O_3 + H_2O$ entspricht und die Analysen von Fresenius, der sein Präparat bei 100° getrocknet hat, stimmen mit der Formel $C_{20}H_{14}O_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Rosanilin erhielten Caro und Wanklyn einen Körper, den sie für identisch mit Aurin hielten und dem sie die Formel $C_{20}H_{16}O_3$ beilegen; welche sich von unserer durch einen Mehrgehalt von 2 H unterscheidet.

Die Methode, Aurin in alkalischer Lösung zu reduciren, die wir beschrieben haben, liefert ein Produkt, dem ein harzartiger Körper hartnäckig anhaftet. Reines Leukaurin erhält man am besten durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine Lösung von Aurin in starker Essigsäure. Die Analyse führte zu Zahlen, aus denen sich die Formel $C_{20}H_{16}O_3$ berechnen lässt.

Leitet man schwefelige Säure in eine heissgesättigte, alkoholische Lösung von Aurin, so scheiden sich hellrothe Krystalle aus, eine Verbindung von Aurin mit schwefeliger Säure, welche luftbeständig ist. Die lufttrockne Verbindung enthält noch Wasser und Alkohol. Aus den Analysen konnten wir bis jetzt noch keine Formel berechnen.

Mit den sauren schwefligsauren Alkalien verbindet sich das Aurin ebenfalls. Diese Verbindungen sind farblos, in Wasser und namentlich in Weingeist leicht löslich und krystallisiren in seideglänzenden, langen, farblosen Nadeln oder bei langsamer Verdunstung in langen, durchsichtigen Spiessen.

Die Analysen dieser Verbindungen werden uns wohl Aufschluss über die Molekulargrösse des Aurins geben.

Erhitzt man Aurin mit weingeistiger Ammoniaklösung auf 140°, so bildet sich das sogenannte rothe Corallin, welches auf Seide und Wolle einen rötheren Ton färbt, als das gelbe Corallin. Auch diesen Körper haben wir in schönen Krystallen erhalten.

Correspondenzen.

286. V. von Richter aus St. Petersburg, vom 18/30. November.

Von den Mittheilungen, die in den Sitzungen der russischen chemischen Gesellschaft vom 28. September und 19. October zum Vortrag kamen und die in früheren Correspondenzen noch nicht erwähnt worden sind, wären folgende nachzutragen:

Hr. Zinin hat seine Untersuchungen über das Lepiden fortgesetzt. Durch Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure erhält man aus Lepiden $C^{28}H^{20}O$, wie früher mitgetheilt, Oxylepiden $C^{28}H^{20}O^2$. Beim Kochen mit Chromsäure in einer Lösung von Eisessig zerfällt das Oxylepiden in Benzoëssäure und Benzil; unter gewissen Vorsichtsmaßregeln aber erhält man einen neuen intermediären Körper — das Dioxylepiden $C^{28}H^{20}O^3$. Die günstigsten Bedingungen zu seiner Entstehung sind folgende: 25 gr. Oxylepiden werden mit 200 gr. Eisessig übergossen, eine Lösung von 12–15 gr. Chromsäure in 150 gr. Eisessig hinzugefügt und die Mischung auf 90° – 95° erwärmt, bis alles gelöst ist und die Masse eine gelbliche Färbung angenommen. Beim Erkalten krystallisirt alsdann das Dioxylepiden in dicken, rhombischen, fast quadratischen, Tafeln aus, die mit Essigsäure und Alkohol gewaschen und aus Alkohol krystallisirt werden.

Das Dioxylepiden $C^{28}H^{20}O^3$ schmilzt bei $157^{\circ}C$, erstarrt zu einer unkrystallinischen Masse, die beim Erwärmen auf 150° wieder krystallinisch wird; 1 Theil desselben löst sich in 24 Theilen kochenden Alkohols von 95 $\frac{1}{2}$. In kochender Essigsäure löst es sich zu gleichen Theilen. Durch weitere Einwirkung von Chromsäure wird das Dioxylepiden in Benzoëssäure und Benzil zersetzt. Während das Oxylepiden durch Reductionsmittel leicht zu Lepiden reducirt wird, zeigt das Dioxylepiden nicht diese Reduction. Bemerkenswerth ist sein Verhalten zu alkoholischer Kalilösung, von welcher es sehr leicht gelöst wird, — wobei es in Desoxybenzoïn und Benzoëssäure zerfällt. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



als wenn die Constitution des Dioxylepiden der Formel $C^{14}H^{10}(C^7H^5O)^2O$ entspräche. Ein ähnliches Zerfallen in Desoxybenzoïn und eine Säure ist an dem Benzamaron beobachtet worden.

Die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Lepiden und Oxylepiden wird weiter untersucht.

Hr. Wreden berichtete über weitere Fortsetzung der Camphersäure-Untersuchungen, die schon auf der Naturforscher-Versammlung in Kiew mitgetheilt waren. Aus dem Brom- und Oxycamphersäureanhydrid (siehe diese Berichte IV, 288) konnten nicht die entsprechenden Derivate der Camphersäure erhalten werden. Dieses

Verhalten dem säureartigen Charakter von Br und OH zuschreibend, glaubte Hr. Wreden ein günstigeres Resultat bei den Amidoderivaten zu erhalten. Das Amidocamphersäureanhydrid $C^{10}H^{13}(NH^2)O^3$ wurde erhalten durch Erhitzen des Bromanhydrids mit wässriger Ammoniaklösung auf $150^\circ C.$, bis alles Bromanhydrid in Lösung gegangen. Nach dem Erkalten krystallisirt das Amidoanhydrid in langen, dem Camphersäureanhydrid ähnlichen Nadeln. Es schmilzt bei $208^\circ C.$ und verflüchtigt sich schon bei 150° . In kaltem Alkohol, Aether und kochendem Wasser schwer löslich, löst es sich leicht in heissem Alkohol. Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird das Amidoanhydrid in Oxyanhydrid verwandelt. Beim Erhitzen mit Wasser wird es nicht verändert. Mit Kalilösung von 10% gekocht geht es in Amidocamphersäure über; starke Lösungen der Alkalien geben Oxyanhydrid $C^{10}H^{13}(OH)O^3$.

Die Amidocamphersäure $C^{10}H^{15}(NH^2)O^4 + H^2O$, aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden Prismen, die in Aether und Wasser schwer löslich sind. Sie schmilzt bei 160° , wobei sie in das Amidoanhydrid übergeht; das Krystallwasser entweicht schon bei 85° . Das Kalksalz der Amidocamphersäure $[C^{10}H^{14}(NH^2)O^4]^2Ca + 2H^2O$ ist in Wasser leicht löslich. Salpetrige Säure, concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure führen die Amidocamphersäure in Oxycamphersäureanhydrid über.

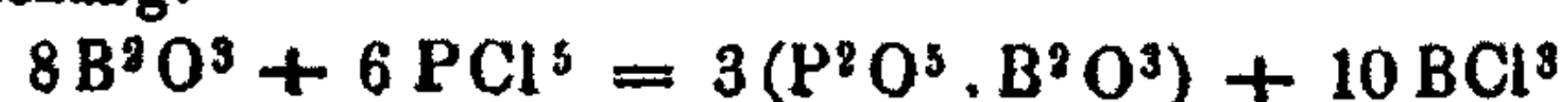
Diese Fähigkeit des Amidoanhydrids, Amidocamphersäure zu geben, beweist, dass die früher beschriebenen Brom- und Hydroxylverbindungen wirkliche Derivate des Camphersäureanhydrids sind. Das Oxycamphersäureanhydrid benennt Hr. Wreden Camphersäure; seine säureartige Natur wird durch die Fähigkeit Salze zu bilden bewiesen. In Betreff der Beständigkeit des Bromanhydrids weist Hr. Wreden auf das Bromcitraconsäureanhydrid hin, welches ebenfalls schwerer die Bromcitraconsäure liefert als das Anhydrid die Säure.

Ferner berichtete Hr. Wreden über eine neue isomere Modification der Camphersäure. Er hat früher gezeigt (siehe Ber. IV, 290), dass durch Erhitzen von Camphersäure mit Jodwasserstoffsäure auf 200° die Kohlenwasserstoffe C^8H^{14} und C^8H^{16} erhalten werden; bei schwächerer Einwirkung von Jodwasserstoffsäure entsteht nun eine isomere Säure, welche Hr. Wreden Mesocamphersäure benennt, da sie ihrer Bildung, sowie auch ihren Eigenschaften nach an die Mesoweinsäure erinnert. Camphersäure wird mit Jodwasserstoffsäure von sp. G. 1,6 auf 150° — $160^\circ C.$ erhitzt (ungefähr zwei Tage lang) bis alle Säure in Lösung gegangen; beim Oeffnen der Röhren ist kein Druck wahrnehmbar. Die beim Erkalten ausgeschiedene Masse besteht aus einem Gemenge von unveränderter Camphersäure mit der neuen Säure, die, in Wasser leichter löslich, durch Krystallisation getrennt wird. Die

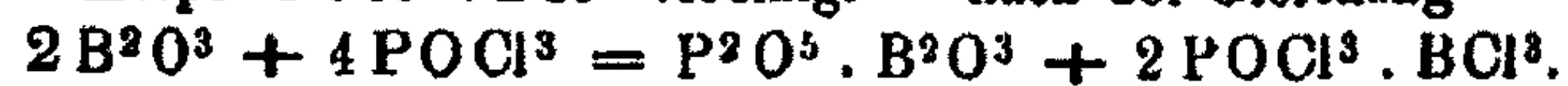
Mesocamphersäure $C^{10}H^{16}O^4$ krystallisirt aus Wasser in matten, verflochtenen Nadeln oder in Warzen, und enthält kein Krystallwasser. Sie schmilzt bei 113° und erstarrt zu einem durchsichtigen Glase; die Polarisationssebene wird nicht abgelenkt. Aus Alkohol und Aether scheidet sie sich als Oel aus, welches mit der Zeit krystallisirt. Sie geht viel schwerer in das Anhydrid über als die gewöhnliche Camphersäure; so scheidet sie sich aus einer Lösung in concentrirter Schwefelsäure unverändert aus, während die gewöhnliche Camphersäure bei einem parallelen Versuch in Anhydrid überging. Bei längerem Erhitzen mit Schwefelsäure giebt die Mesocamphersäure eine Sulfosäure, die alle Eigenschaften der von Walter entdeckten Sulfocamphilsäure zeigte — sie schmolz bei $160^\circ C.$ und gab ein leicht lösliches Barytsalz. Beim Sublimiren giebt die Mesocamphersäure gewöhnliches Camphersäureanhydrid. Durch häufiges Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol, so wie auch durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure gewinnt die Mesocamphersäure den Schmelzpunkt, die Löslichkeit und die Krystallform der gewöhnlichen (rechtsdrehenden) Camphersäure, behält aber ihre Passivität gegen polarisirtes Licht bei — ebenso wie die Isoweinsäure inactive Traubensäure giebt.

Wie durch Einwirkung von Jodwasserstoff entsteht die Isocamphersäure auch durch Erhitzen der Camphersäure mit Salzsäure auf 150° ; beim Erhitzen auf $200^\circ C.$ wird der Kohlenwasserstoff C^8H^{14} erhalten. Hr. Wreden untersucht jetzt die Oxydationsprodukte dieses Kohlenwasserstoffs.

Hr. Gustavson hat früher gezeigt (diese Berichte III, 426), dass die Reaction von Phosphorchlorid auf Borsäureanhydrid nach der Gleichung:



verläuft. Aehnlich dachte sich Hr. Gustavson die Einwirkung des Phosphoroxychlorids; er hat aber gefunden, dass das freiwerdende Chlorbor mit dem überschüssigen Phosphoroxychlorid sich zu einem neuen Körper $POCl^3 \cdot BCl^3$ vereinigt — nach der Gleichung

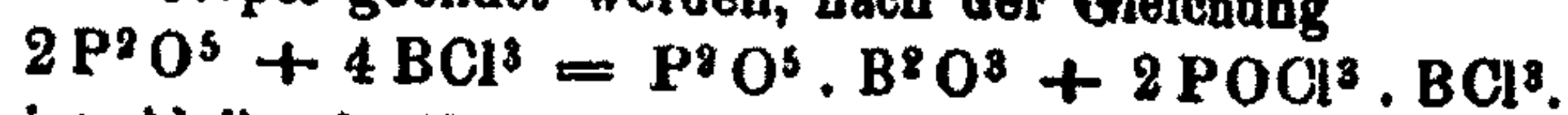


Borsäureanhydrid wird mit Phosphoroxychlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 150° — $170^\circ C.$ während 8—10 Stunden erbitzt; in dem oberen Theil findet sich alsdann der Körper $POCl^3 \cdot BCl^3$ in farblosen Krystallen sublimirt, während die hinterbleibende weisse Masse aus $P^2O^5 \cdot B^2O^3$ besteht. Die neue Verbindung $POCl^3 \cdot BCl^3$ schmilzt in zugeschmolzener Röhre bei 73° . Beim Sublimiren zerfällt sie theilweise in BCl^3 und $POCl^3$, was dazu führte, sie aus diesen Bestandtheilen darzustellen. In der That vereinigen sich BCl^3 und $POCl^3$ sehr energisch. Lässt man Dämpfe von Chlorbor in Phosphoroxychlorid eintreten, so scheiden sich sogleich Krystalle des Kör-

pers $\text{POCl}^3 \cdot \text{BCl}^3$ aus — das überschüssige Chlorbor wird durch einen Luftstrom verdrängt. Mit Wasser, sowie in feuchter Luft zersetzt sich diese Verbindung zu Phosphorsäure, Borsäure und Chlorwasserstoff. Die Fähigkeit des Chlorbors, sich mit Phosphoroxchlorid zu verbinden, spricht dafür, dass das Bor zur selben Gruppe gehört wie das Aluminium, dessen Chlorverbindung sich ebenfalls mit POCl^3 vereinigt — worauf schon Mendelejeff hingewiesen.

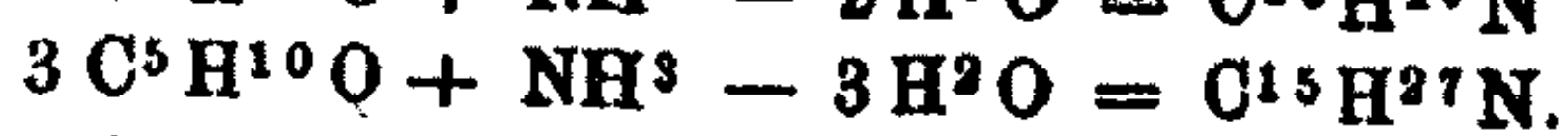
Die nach dem Abdestilliren von $\text{POCl}^3 \cdot \text{BCl}^3$ hinterbliebene weisse Masse (siehe oben) ist wahrscheinlich ein Gemenge von P^2O^5 mit B^2O^3 , da sie sich in Wasser zu Phosphorsäure und Borsäure löst. Wenn sie aber geglüht wird, so löst sie sich nicht mehr in Wasser, sondern bildet alsdann den ebenfalls von Vogel (Zeitschrift für Chemie 1870, S. 125) beschriebenen Körper $\text{B}^2\text{O}^3 \cdot \text{P}^2\text{O}^5 = \text{PBO}^4$. Derselbe zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien in Phosphorsäure und Borsäure.

Ferner hat Hr. Gustavson gefunden, dass beim Erhitzen von Chlorbor mit Phosphorsäureanhydrid auf 200°C . während 2—3 Tagen dieselben Körper gebildet werden, nach der Gleichung



Die hinterbleibende Masse wird ebenfalls nur nach dem Glühen unlöslich.

Hr. Ljubawin theilte mit, dass er durch Erhitzen von Valerianaldehyd mit alkoholischem Ammoniak auf 150° zwei flüchtige Alkaloide erhalten habe: das Valeridin $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{N}$, dessen HCl -Salz in Blättchen krystallisirt, und das Valeritrin $\text{C}^{15}\text{H}^{27}\text{N}$, welches ein charakteristisches Picrinsäure-Salz liefert. Die Bildung dieser Basen wird durch folgende Gleichungen verdeutlicht:



Hr. Ljubawin verspricht in Kurzem nähere Angaben über diese Basen zu machen.

Hr. Wroblevsky beschreibt ein Dibromtoluol, welches er durch Bromiren von Acetorthotoluidin (1, 2) und Ersetzen der Gruppe NH^2 im Bromtoluidin durch Brom erhalten. Dasselbe schmilzt bei $42,5^\circ\text{C}$., ist identisch mit dem aus Dibrommetatoluidin erhaltenen Dibromtoluol und soll daher die Structur (1, 2, 6) besitzen.

Ferner erhielt Hr. Wroblevsky durch (zweifaches) Bromiren des Acetorthotoluidins ein Acetdibromtoluidin (Schmelzpunkt 154°), welches nach Ersetzung von NH^2 durch H ein neues Dibromtoluol liefert. Dieses Dibromtoluol ist flüssig, siedet bei 246° und soll die Structur (1, 3, 5) besitzen; sp. Gewicht bei $22^\circ = 1,812$. Es giebt ein bei 79° schmelzendes Nitroproduct $\text{C}^7\text{H}^5(\text{NO}^2)\text{Br}^2\text{m}$.

Hr. Eghis berichtete, dass er durch Reduction von Oxalsäureäther mit Natriumamalgam im Gegensatz zu Friedländer keine Gly-

colinsäure $C^2H^4O^4$, sondern nur Glycolsäure erhalten habe. Näheres über diese Untersuchung ist schon in den Berichten mitgetheilt.

Hr. Borodulin hat die Kalkniederschläge untersucht, die sich beim Filtriren gewisser Runkelrübensyrups (namentlich aus unreifen Rüben) absetzen, und gefunden, dass sie hauptsächlich aus oxalsaurem und citrinsaurem Kalk bestanden. Ferner hat Hr. Borodulin in der Lösung, welche man durch Bearbeitung von rohem Kalksacharat mit Alkohol von 40 $\frac{1}{2}$ erhält, Asparaginsäure und Betain nachgewiesen.

287. O. Meister aus Zürich, 20. Dec. 1871.

Seit meinem letzten Bericht über die Verhandlungen der „Chemischen Gesellschaft in Zürich“ sind hier folgende Original-Mittheilungen gemacht worden:

Hr. Prof. E. Kopp hat die Para-Phenolsulfosäure, da die bisherigen Angaben darüber in vielen Punkten stark von einander abweichen, einem genauern Studium unterzogen. Lässt man gleiche Theile concentrirter Schwefelsäure und Phenol bei 80–100° auf einander einwirken, so ist nach 36stündigem Erhitzen fast nur Para-Phenolsulfosäure gebildet, die in farblosen, glänzenden, leicht zerfließenden Nadeln auskrystallisirt. — In Gemeinschaft mit Hrn. Follenius hat er eine Reihe von Salzen dieser Säure und namentlich auch die Einwirkung oxydirender Agentien darauf untersucht.

Königswasser erzeugt mit dem Calciumsalz einen krystallinischen, gelben Körper, der ein äusserst starkes Farbe-Vermögen auf Wolle besitzt; die Mutterlauge giebt mit Salzsäure einen krystallinischen, weissen Niederschlag.

Das Zinksalz liefert bei der Oxydation ein braun gefärbtes Oel, das mit Alkalien leicht krystallisirbare, verschieden gefärbte, detonirende Salze bildet.

Freie Para-Phenolsulfosäure giebt mit Kaliumchlorat behandelt einen in kleinen Nadeln krystallisirenden, gelben Körper von schwachem Farbe-Vermögen; mit Kaliumchlorat und Salpetersäure ein braunes Oel, wie bei der Oxydation des Zinksalzes, daneben einen intensiv gelb färbenden Körper, der in kugelig gruppirten, kleinen Nadeln krystallisirt. Bei der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Para-Phenolsulfosäure entsteht eine braun gefärbte, schwer krystallisirbare Masse.

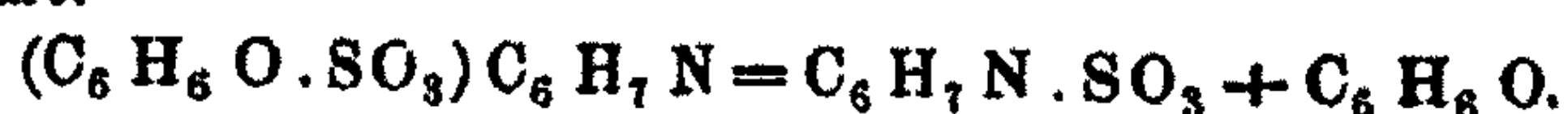
Hr. Prof. Tuchschnid hat das Kaliumsalz der Phenolparasulfosäure in alkoholischer Lösung nitriert und dabei Nitrophenolsulfosäure erhalten; bei der Oxydation des Quecksilbersalzes mit Arsensäure entsteht ein stark färbender krystallinischer gelber Körper.

Nähere Angaben über die para-phenolsulfosauren Salze und die daraus erhaltenen Producte sollen später folgen.

Bei der Untersuchung der phenolsulfosauren Salze hat Hr. Prof. Kopp eine neue Bildungsweise der Sulfanilsäure aufgefunden.

Es wurde sowohl meta- als para-phenolsulfosaures Anilin dargestellt; beide krystallisiren in kleinen, farblosen Blättchen, die leicht löslich sind in heissem, ziemlich löslich in kaltem Wasser.

Para-phenolsulfosaures Anilin schmilzt gegen 170° zu einer leicht röthlich gefärbten, beinahe farblosen Flüssigkeit; bei $180 - 190^{\circ}$ beginnt es sich zu zersetzen. Die Zersetzung ist sehr glatt: es destillirt fast reines Phenol; in der Retorte bleibt Sulfanilsäure.



Bei raschem, starkem Erhitzen sublimirt ein wenig schwefligsaures Anilin.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser ist die Sulfanilsäure schon farblos und rein; sie wurde als solche charakterisirt durch Analyse, Eigenschaften und Umwandlung derselben in Tribromanilin bei der Einwirkung von Brom.

Meta-phenolsulfosaures Anilin giebt beim Erhitzen dieselben Producte: Sulfanilsäure und Phenol, letzteres häufig so rein, dass es in kurzer Zeit in langen Nadeln krystallisirt.

Die Sulfanilsäuren aus meta- oder para-phenolsulfosaurem Anilin zeigen absolut keine Differenzen, weder in Krystallform noch Löslichkeit, so dass sie als identisch angenommen werden müssen.

Seit Hrn. Kopp's Mittheilung dieser neuen Bildungsweise der Sulfanilsäure (in der Sitzung vom 17. Juli) haben die HHrn. Girard und de Laire im „Moniteur scientifique Oct.“ ebenfalls Mittheilungen gemacht über die Producte, die beim Erhitzen von phenolsulfosaurem Anilin sich bilden. Sie geben aber nur an: Phenol, Phenylsulfhydrat (?), Anilinsulfat und Anilinsulfid, ohne die Sulfanilsäure zu erwähnen, indem sie dies wohl charakterisirte und leicht zu erhaltende Zwischenproduct übersehen haben. Hr. O. Müller hat, von Hrn. Kopp veranlasst, die Zersetzungsproducte der Sulfanilsäure untersucht; er fand, dass beim Erhitzen derselben neben viel Kohle und Strömen von SO_2 , Anilinsulfat und Anilinsulfid gebildet werden. Hr. Müller ist mit dem weitem Studium der Sulfanilsäure beschäftigt.

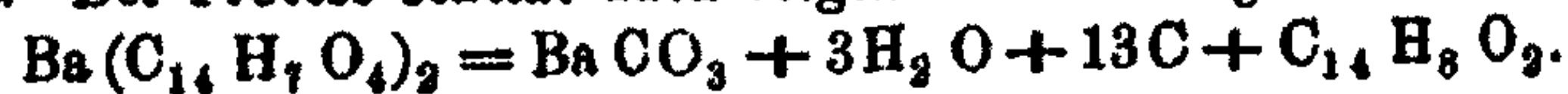
Hr. Fred. Reverdin hat unter Anleitung des Hrn. Prof. Kopp ein künstliches Alizarin untersucht; dasselbe stammte aus der Fabrik von Gebr. Gessert in Elberfeld und stellte eine dicke, gelbe Flüssigkeit von 10 $\frac{1}{2}$ Farbstoff-Gehalt dar.

Beim Erhitzen sublimirt daraus das Alizarin in rothen Nadeln, daneben finden sich in ziemlich beträchtlicher Menge orange gelbe und sehr wenig hellere Nadeln. Alizarin und die dunkler orange gefärbten

Nadeln lösen sich in Natronlauge mit blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Rosa übergeht, die helleren Nadeln bleiben zurück; sie sind schwer löslich in Alkohol, durch Wasser aus der alkoholischen Lösung nicht wieder fällbar. Ihre Menge war nicht genügend, um damit eine Analyse ausführen zu können; Hr. Reverdin hat sich aber überzeugt, dass der fragliche Körper nicht, wie man etwa vermuthen könnte, Anthrachinon sei; zu einer genauern Untersuchung müssen erst etwas grössere Mengen desselben dargestellt werden.

Wie Liebermann (diese Berichte IV. pag. 108) gezeigt hat, enthalten fast alle künstlichen Alizarine auch Monoxy-Antrachinon. Besser als das vorgeschlagene Barytwasser eignet sich zur Trennung dieses Körpers vom Alizarin Kalkmilch. Da nämlich der alizarinsäure Baryt in heissem Wasser nicht vollständig unlöslich ist, so erhält man auf Zusatz von Salzsäure zu dem rosafarbigem Filtrat dunkel orangegelbe Flocken, die, wie eine Färbprobe zeigt, noch Alizarin beigemengt enthalten, während beim Ausziehen von künstlichem Alizarin mit Kalkmilch ein Filtrat entsteht, aus welchem mit Salzsäure direct Monoxy-Antrachinon gefällt wird, das gebeizte Stoffe nicht mehr färbt und in Natronlauge mit rothbrauner Farbe sich löst.

Der alizarinsäure Baryt, eine dunkel violettgefärbte Masse von metallischem Glanz, zerfällt bei der trockenen Destillation, ohne dass dabei theerartige Producte auftreten, in Bariumcarbonat, Wasser, Kohle und Anthrachinon, weicht letzteres in hellgelben Nadeln sublimirt. Der Process scheint nach folgender Gleichung zu verlaufen:



Aehnlich ist die Zersetzung des alizarinsäuren Kalks.

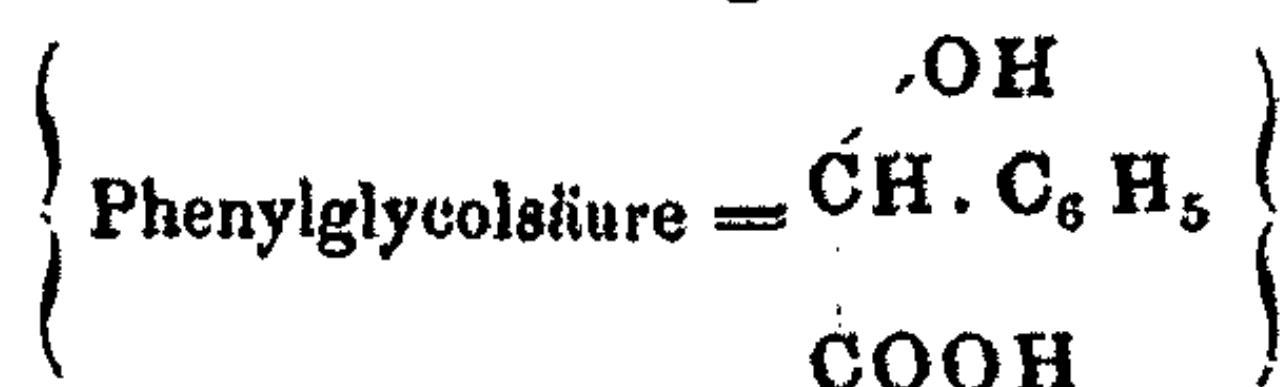
Hingegen liefern die Kalk- und Barytverbindungen des Purpurins bei gleicher Behandlung nicht Anthrachinon, wie man bei Betrachtung des Purpurins als Trihydroxy-Antrachinon $\text{C}_{14}\text{H}_5\left\{\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}\right\}_3$ erwarten sollte, sondern ein gelbbraunes Oel, das erst nach einiger Zeit erstarrt. Mit obiger Formel des Purpurins und dessen naher Verwandtschaft zum Alizarin stimmt auch wenig der Umstand, dass im rohen künstlichen Alizarin kein Purpurin neben Alizarin auftritt; Hr. Reverdin hat vergeblich gesucht aus seinem Alizarin-Präparat Purpurin zu isoliren.

Bei den Färbeproben ergab das rohe Alizarin sehr schöne Farbentöne, sogar schönere als das sublimirte; die brillantesten Nüancen, namentlich in Roth und Rosa, erhielt man jedoch aus dem durch Behandlung mit Barytwasser von gelber Substanz gereinigten Alizarin.

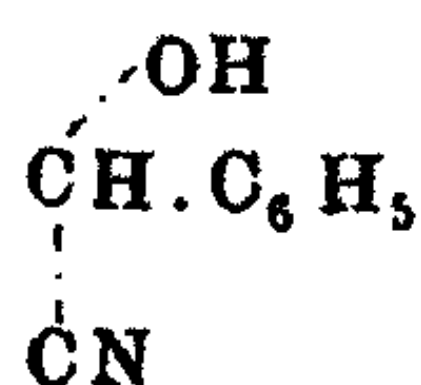
Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung reinen Alizarins aus künstlichen Alizarinpräparaten berichtete Hr. G. Auerbach. Rohes Alizarin wird in Natronlauge gelöst und dadurch von Verunreinigun-

gen (Anthrachinon, Anthracen etc.) getrennt. In die Lösung des Alizarins wird sodann anhaltend Kohlensäure eingeleitet, wodurch aus der rothen Flüssigkeit ein röthlicher Niederschlag, bestehend aus Natriumbicarbonat, Alizarin und alizarinsaurem Natron, gefällt wird, während gleichzeitig die Wände des Gefässes mit gelben Krusten von Alizarin sich bedecken. Der Niederschlag mehrmals mit Wasser gewaschen, liefert durch Zersetzung mit Salzsäure oder Schwefelsäure das Alizarin als schöne, orange Flocken, die sich in Natronlauge völlig mit blauer Farbe lösen; ein unreines, in Natronlauge nicht vollständig lösliches Alizarin erhält man aus dem Filtrat durch Zusatz von Säuren.

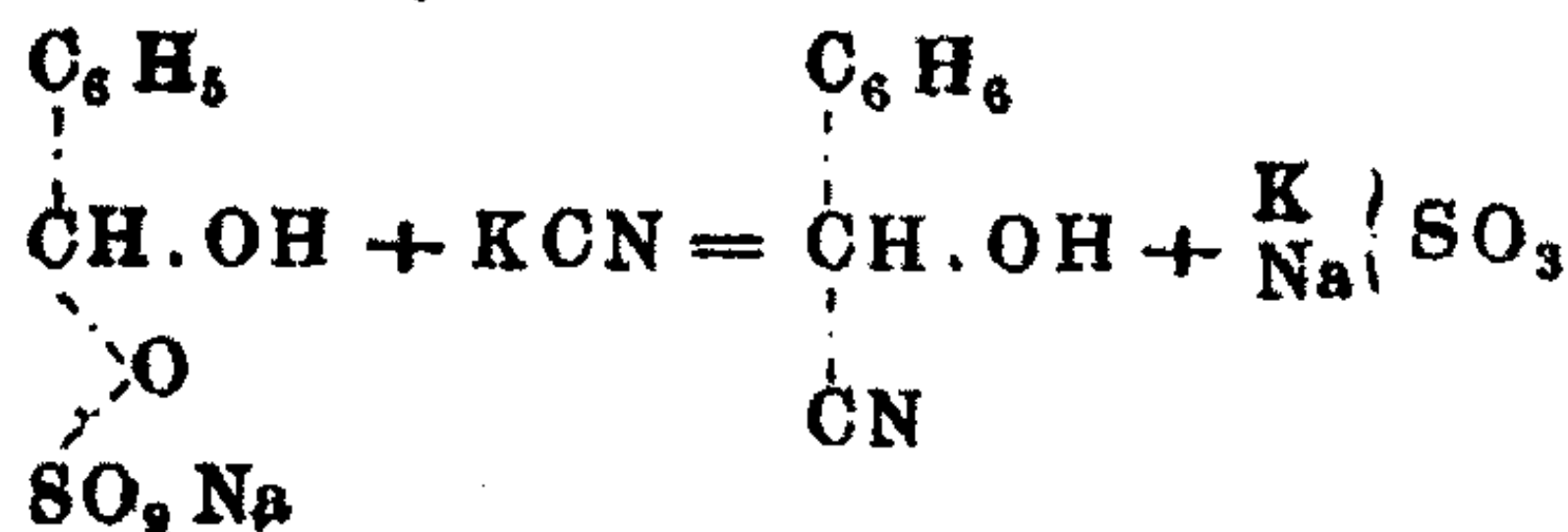
Hr. O. Müller machte Mittheilung von einer neuen Synthese der Mandelsäure. Die Darstellung der Mandelsäure



aus Bittermandelöl, Blausäure und Salzsäure hat den Uebelstand, dass die Reagentien sich zu wenig mit einander mischen und darum nicht genügend auf einander einwirken. Hr. Müller stellte auf den Rath des Hrn. Prof. Wislicenus das Nitril der Mandelsäure



dar, durch Einwirkung von Cyankalium auf die Verbindung des Bittermandelöl mit Natriumhydrosulfit



Das Gemisch der beiden festen Körper wird mit Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbade gekocht; unter starker Braunfärbung des Alkohols und heftigem Stossen der Masse bildet sich ein weisser Salzniederschlag, bestehend vorwiegend aus $\begin{array}{c} \text{K} \\ \text{Na} \end{array} \text{SO}_3$ neben wenig $\text{K} \cdot \text{CN}$ und $\text{K}_2 \text{CO}_3$. Die dunkelbraune, alkoholische Lösung hinterliess nach der Destillation des Alkohols eine dickliche braune, Peru-Balsam-artig riechende Flüssigkeit, die in Wasser, Alkohol und Aether niemals völlig löslich war. Da die Reindarstellung des Cyanürs zu viel Schwierigkeiten bot, wurde daraus durch Kochen mit Wasser und Salzsäure direct das Carboxylderivat dargestellt. Die saure Flüssig-

keit wird zur Trockne verdampft, wieder mit Wasser aufgenommen und mit überschüssigem Bariumcarbonat versetzt, das getrocknete Bariumsalz hernach so lange mit Alkohol-Aether ausgewaschen, bis es rein weiss erscheint und dann mit Schwefelsäure zersetzt. Durch Ausschütteln mit Aether wurde eine Säure erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser reine Mandelsäure lieferte; die Identität wurde durch Verbrennung und die Untersuchung des Kalium- und des Kupfersalzes festgestellt.

Die HHrn. Prof. Merz und Weith haben Pentachlorphenol dargestellt, indem sie in eine auf 100° erhitzte Mischung von Phenol und Chlorantimon anhaltend Chlorgas einleiteten. Durch Lösen in Soda wurde das rohe Pentachlorphenol von indifferenten Substanzen befreit, aus der Sodalösung durch Salzsäure abgeschieden und durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf und schliesslich Umkrystallisiren rein erhalten.

Die so erhaltene Verbindung hat im Allgemeinen die schon von Laurent angegebenen Eigenschaften; sie löst sich kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser auf, dagegen leicht in Alkohol, Aether und Benzol, nur mässig in Ligroin; aus einer Mischung von Benzol und Ligroin lässt sie sich in glänzenden, weissen Nadeln krystallisirt erhalten; Schmelzpunkt gegen 185° . Vorsichtig erhitzt sublimirt das Pentachlorphenol unzersetzt in langen Nadeln; bei stärkerem Erhitzen entweicht Salzsäure, während indifferente Substanz zurückbleibt. Mit gewöhnlichem Wasserdampf nur wenig flüchtig, geht es in reichlicher Menge über mit solchem von $150 - 180^{\circ}$, wodurch es bequem rein erhalten werden kann.

Das Kalium- und Natrium-Salz $C_6Cl_5 \cdot OK$ und $C_6Cl_5 \cdot ONa$ krystallisiren in langen, wasserfreien Nadeln, die leicht löslich in Aether sind.

Versuche, daraus ein Perhydroxybenzol darzustellen, führten nicht zum Ziel. Unterschiedlich vom Chloranil wird das Pentachlorphenol von Aetzkalken nur schwierig, selbst bei 200° wenig angegriffen; Erhitzen auf 250° wirkt unvollständig, wenn kurze, zerstörend unter Bildung von Huminsubstanzen, wenn längere Zeit erhitzt wird. Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam, Schwefelsäure u. s. w., sowie über Umsetzungsverhältnisse des Chloranils wurden weitere Mittheilungen in Aussicht gestellt.

Bei Anlass von Versuchen, Azobenzol darzustellen aus Nitrobenzol und Anilin, haben Hr. Prof. Merz und Dr. B. Coray auch Aetzkalken angewandt. Beim Erhitzen erfolgt eine heftige Reaction, noch heftiger, wenn das Anilin weggelassen wird; es erfolgt starkes Schäumen und so massenhafte Entwicklung brennbarer Dämpfe, dass z. B. ein Versuch, der in der Sitzung mit einigen CC. Nitrobenzol angestellt wurde, eine $1-1\frac{1}{2}$ Fuss lange Flamme erzeugte.

Wegen der heftigen Reaction darf nur wenig Nitrobenzol genommen werden, oder man muss mit Anilin verdünnen. Als eine solche Mischung, um die Reaction vollständig zu machen, anhaltend gekocht wurde, trat sehr merklich Ammoniak auf. Beim Eingiessen der Reactionsmasse in überschüssige verdünnte Salzsäure entstand ein rothbrauner, schmieriger Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Er wurde, um saures Harz zu entfernen, mit Natronlauge ausgezogen, dann wiederholt aus Aether-Weingeist umkrystallisirt; es wurden dadurch schöne, rothe Tafeln erhalten, welche alle Eigenschaften des Azobenzols zeigten; Schmelzpunkt 66° . Die Identität mit Azobenzol wurde dargethan durch Verbrennung und Umwandlung in Benzidin.

Die Mutterlauge vom Azobenzol scheinen Azoxybenzol zu enthalten, wenigstens gaben sie ähnlich aussehende, gelbliche Nadeln.

Bequemer, als wie eben angeführt, lässt sich das Azobenzol rein erhalten, indem man den rothbraunen Niederschlag für sich oder besser noch mit Wasserdämpfen destillirt und hierauf das sofort erstarrende rothe Destillat aus Aether-Weingeist umkrystallisirt.

Unter den Zersetzungsproducten des Nitrobenzols war, da sich Ammoniak gebildet hatte, auch Anilin zu vermuthen. In der That gab eine Destillation von reinem Nitrobenzol und Kaliumhydrat reichliche Mengen eines röthlichen Oels, das fast nur aus Azobenzol und Anilin bestand; nebenbei war Ammoniak entwichen und viel Kohle zurückgeblieben.

Hiernach zersetzt sich reines Nitrobenzol mit Kaliumhydrat analog, wie wenn Weingeist zugegen wäre; wie sonst der Alkohol, so dient hier ein Theil des Nitrobenzols dem andern als Reductionsmittel und es werden dieselben Hauptproducte erhalten.

Anilin, Azobenzol und Ammoniak sind übrigens nicht die ersten, sondern die letzten Producte der Reaction zwischen Nitrobenzol und Kaliumhydrat. Unmittelbar nach der ersten heftigen Reaction löst sich fast Alles in Wasser auf; durch überschüssige Salzsäure fallen dunkle Flocken eines sauren Harzes, das noch nicht näher untersucht worden ist.

Aehnlich heftig wie das Nitrobenzol werden durch Kaliumhydrat auch andere Nitrokörper zersetzt, so das Nitrotoluol, Nitronaphtalin u. s. w. Nitrotoluol gab sowohl Toluidin wie Anilin, Azobenzol war dagegen nicht nachzuweisen. Die Ammoniakentwicklung und Verkohlung ist hier noch stärker als beim Nitrobenzol; auch hier entstehen zunächst saure Harze.

Höhere Nitroverbindungen, wie Dinitrobenzol und Dinitronaphtalin verglimmen förmlich beim Erhitzen mit Kaliumhydrat und werden fast vollständig verkohlt.

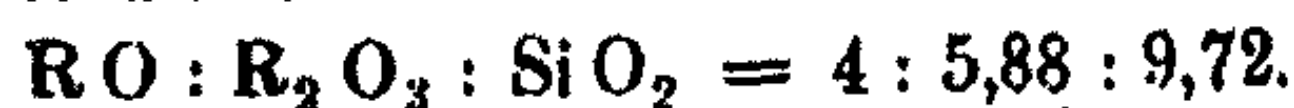
Wie Kaliumhydrat, nur milder, wirkt auf die Nitrokörper auch das Natriumhydrat ein.

Hr. Dr. A. Baltzer machte Mittheilungen über den Adamellogranit und den darin enthaltenen Glimmer. Er hält dieses Gestein der Adamellogruppe (südlich vom Ortler), das vom Rath als eigenthümliche Felsart beschreibt, während Zirkel es zum Diorit rechnet, nur für eine Granitvarietät, u. a. deshalb, weil im Hintergrunde des Salarnothals Hornblende-freie Vorkommnisse sich finden, die dann vom Granit kaum zu unterscheiden sind.

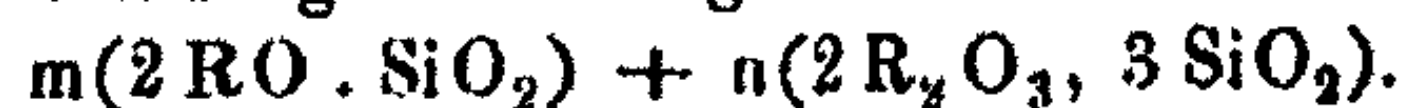
Die Analyse des im Gestein enthaltenen, bei 100° getrockneten Glimmers ergab:

Kieselsäure	36,43
Eisenoxyd	16,71
Thonerde	14,40
Eisenoxydul	17,40
Magnesia	6,87
Kalk	1,66
Kali	5,54
Natron	0,03
	<hr/>
	99,04.

Sauerstoffverhältniss von



Hieraus ergibt sich für den Adamellogranit-Glimmer Folgendes: Derselbe reiht sich der allgemeinen Formel der Magnesia-Glimmer an, welche Verbindungen von Singulo-Silicaten sind:



Er bildet den bisher noch nicht beobachteten Fall, wo $m = 2$, $n \cdot n = 1$, seine Formel ist daher $2(2RO, SiO_2) + 2R_2O_3, 3SiO_2$. Seiner Zusammensetzung und Formel nach ist er ein Eisenoxydul-Magnesiaglimmer und schliesst sich dem Lepidomelan von Soltman ($n = 1$, $m = 1$), sowie Scheerer's Glimmer aus dem Zirkonsyenit von Norwegen ($n = 1$, $m = 3$) an. Ausführlicheres darüber und über die geognostischen Verhältnisse des Salarnothals hat Hr. Dr. Baltzer veröffentlicht in der Zeitschrift der „Züricher naturforschenden Gesellschaft“ und im Jahrbuch 1870 des „Schweizer Alpen-Clubs.“

Eine fernere Mittheilung des Hrn. Dr. Baltzer betraf einen, dem alpinen braunen Jura angehörigen Eisen-Oolith (Blegioolith) vom Glärnisch im Canton Glarus.

Dieses Sedimentgestein bietet insofern ein allgemeines Interesse, als sich an ihm die Bildung auf nassem Wege durch Absatz aus einem ehemaligen Jurameer chemisch nachweisen lässt.

Extrahirt man nämlich dies Eisenerz mit Wasser, so enthält die Lösung die Bestandtheile des Meerwassers, d. h. kleine, aber deutlich

nachweisbare Quantitäten von Cl(Br, J) Magnesia und Alkalien. Um zu entscheiden, ob diese Körper nicht etwa durch nachträgliche Infiltration hineingekommen seien, wurden trockene Stücke vom Anstehenden bis Mitte der compacten Masse herausgearbeitet; dieselben lieferten bei der Prüfung dasselbe Ergebniss.

Eine Chlorbestimmung ergab 0,084 pCt. Cl.; es hat somit das Gestein bei seinem Absatz mechanisch Meerwassertheilchen eingeschlossen und deren Salzgehalt seiner Masse einverleibt.

Es ist bekannt, dass in den meisten Quellwassern Chlorüre vorkommen; auch hat die Untersuchung der Urfelsarten gezeigt, dass viele derselben Chlor enthalten. Struve fand im Basalt, Porphyry und Klingstein Chlornatrium; E. Schweizer im Kreuzbacher Porphyry 0,1 Cl; Kennedy im Basalt 0,01 pCt., Klaproth 0,001, Bischof 0,0008 pCt. HCl, während Plock in sechs anderen Basaltproben keine Spur von Cl entdecken konnte.

Doch vermisst man in der Literatur Angaben über den Chlorgehalt der Sedimentgesteine; Bischof führt ganz vereinzelt an, dass Siëgart in einem bituminösen Liasschiefer Württembergs Jod nachgewiesen habe.

Der besprochene Eisenoolith besitzt ca. 1 Meter Mächtigkeit, steht an in einer Höhe von ca. 5000 Fuss und darunter und ist dem weissen Jura unmittelbar unterlagert. Im 16. Jahrhundert wurde dieser Eisenstein an verschiedenen Stellen am Glärnisch bergmännisch ausgebeutet und unten im Thal auf Eisen verschmolzen. Der Ertrag entsprach den Kosten und der Mühe nicht, daher die Baue eingingen wie die meisten alpinen Bergwerkeunternehmungen.

Im gleichen geologischen Horizont liegt der Eisenstein vom Gonzen bei Sargans.

Hr. Prof. Wislicenus berichtete über Versuche, welche er durch Hrn. Rud. Brunner anstellen liess, um die Natur der Benzoldisulfosäure festzustellen und womöglich Isomere derselben zu gewinnen. Die aus Benzolmonosulfosäure durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid dargestellte Benzoldisulfosäure wurde als Kaliumsalz mit Cyankalium gemengt und der trocknen Destillation unterworfen. Neben viel Ammoncarbonat wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche aus Benzol, Benzonitril und einem bei 195° noch nicht siedenden, beim Erkalten erstarrenden Körper bestand, der in kleinen, weissen Nadeln krystallisirt. Derselbe, obwohl nicht für sich analysirt, ist das 1.4 Dicyanbenzol, denn er liefert beim Kochen mit Alkali neben viel Ammoniak eine Säure, welche nach Zusammensetzung und Eigenschaften Terephthalsäure ist. Die auf gewöhnlichem Wege dargestellte Benzoldisulfosäure ist somit, wenigstens grösstentheils, die 1.4 Verbindung.

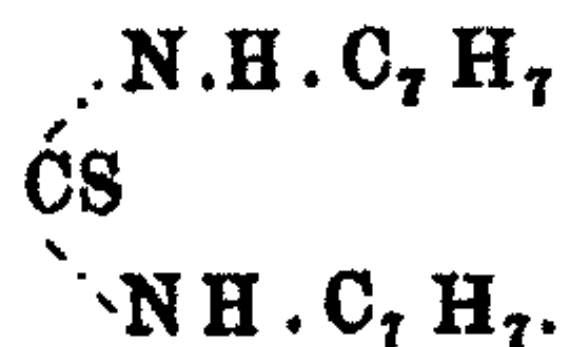
Um eine vielleicht isomere Benzoldisulfosäure zu erhalten, wurde der Versuch gemacht, Thiophenol mit Schwefelsäure in eine Thio-

phenolsulfosäure zu verwandeln, welche später durch Oxydation in eine Benzoldisulfosäure hätte übergeführt werden können. So leicht sich Phenol in Sulfosäure verwandeln lässt, so gelang der entsprechende Process beim Thiophenol doch nicht. Dasselbe löst sich vielmehr in der Kälte in Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe (von Kolbe schon bei Tolylsulfhydrat beobachtet) auf, während gleichzeitig viel schweflige Säure entsteht. Eine geringe Verdünnung mit Wasser genügt, um die blaue Färbung aufzuheben und gleichzeitig einen schwach röthlich gefärbten Körper zu fällen, der sich in englischer Schwefelsäure wieder mit derselben blauen Farbe löst. Bei der Analyse ergab dieser Körper Zahlen, welche ungefähr zu der Formel $C_6H_6SO_2$ stimmen. Die Bildung würde demnach nach der Gleichung



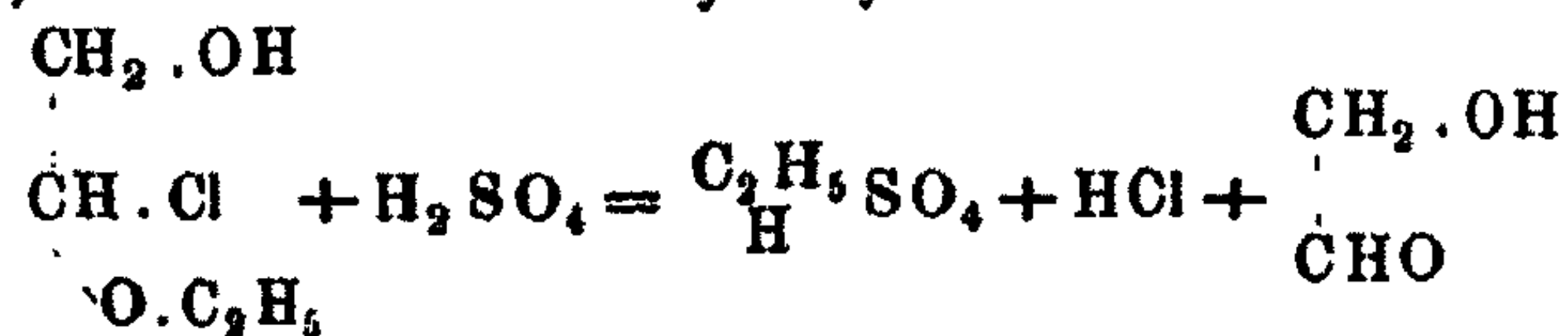
stattfinden und der neue schwach saure Körper ein Isomeres der benzolschwefligen Säure sein, von welcher er sich indessen durchaus unterscheidet. Hr. Rud. Brunner setzt die Untersuchung namentlich zur Feststellung der Constitution der neuen Verbindung fort.

Hr. E. Girard, Assistent am Univ.-Laboratorium, hat zur Untersuchung von Derivaten des Pseudotoluidins den Schwefelharnstoff desselben dargestellt, indem er Pseudotoluidin mit Schwefelkohlenstoff in weingeistiger Lösung so lange auf dem Wasserbad erwärmte, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufhört. Schon während der Reaction, hauptsächlich aber nach dem Erkalten scheidet sich das Sulcarbo-Pseudotoluidin aus; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol stellt es weisse wollige Nadeln dar, die äusserst leicht löslich sind in Alkohol und Aether und bei 165° (uncorr.) schmelzen; die Analyse stimmt zu der Formel



Hr. Abeljanz machte weitere Mittheilungen über den aus Bichloräther erhaltenen Oxychloräther $CH_2.OH \cdot CHCl.O.C_2H_5$ und dessen Condensationsproduct $C_8H_{16}Cl_2O_3$ (vergl. d. Ber. IV, 624).

Er liess auf den Oxychloräther concentrirte Schwefelsäure einwirken, in der Erwartung, dass derselbe sich damit in Aethylschwefelsäure, Chlorwasserstoff und Oxyaldehyd umsetzen würde:

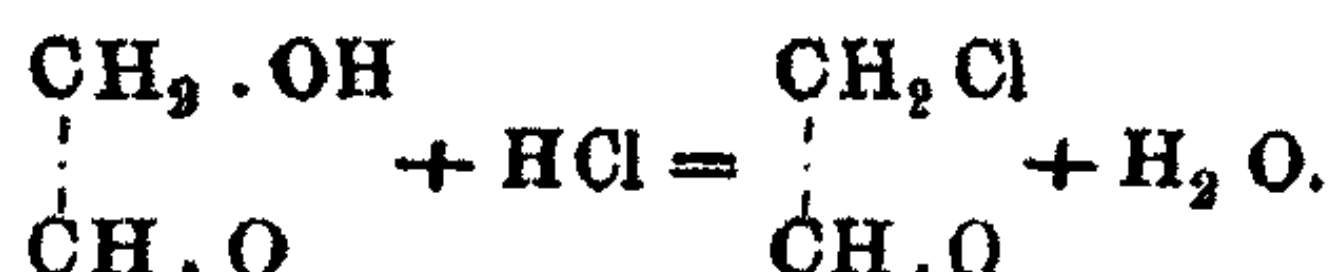


Schwefelsäure wirkt in der That unter starker Chlorwasserstoff-Entwicklung auf den Oxychloräther ein. Um den Oxyaldehyd zu gewinnen, wurde die Reactionsmasse mit Aether ausgeschüttelt, die

ätherische Lösung mit Soda neutralisirt und filtrirt; nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, die in hohem Grade den Aldehydgeruch zeigte. Ein Theil derselben, längere Zeit unter dem Exsiccator bei öfterem Luftzutritt stehen gelassen, lieferte einen sauren Syrup, aber keine Spur von Krystallen.

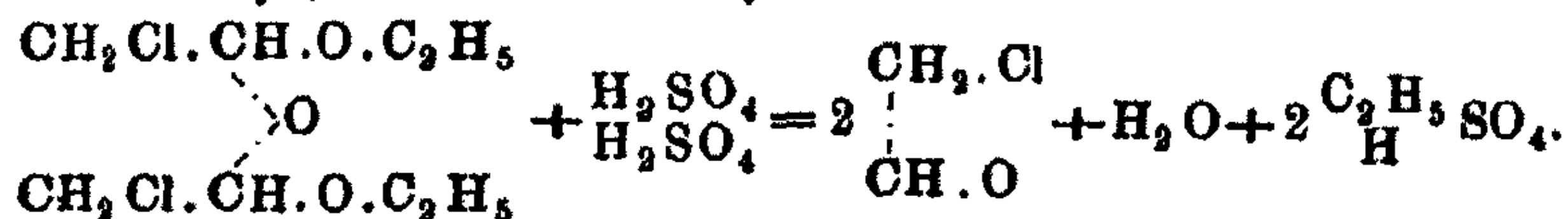
Der grösste Theil wurde mit Silberoxyd behandelt, wobei ein glänzender Silberspiegel entstand; bei näherer Untersuchung des metallischen Silbers zeigte sich aber auch eine relativ kleine Quantität Chlorsilber.

Das Verhältniss von Chlorsilber zu reducirtem metallischem Silber suchte Hr. Abeljanz zu bestimmen, indem er nach vollständiger Oxydation des Aldehyds den Niederschlag, bestehend aus Ag, Ag Cl und überschüssigem Ag₂ O, filtrirte, das Oxyd durch Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure entfernte und zur Trennung von Ag und Ag Cl den Rückstand mit Salpetersäure behandelte. Es wurden auf diese Weise gefunden in 3,6167 gr. Rückstand 2,6046 Ag und 1,0121 Ag Cl, während die Rechnung für 2,6046 Ag 1,704 Ag Cl verlangt. Die zu geringe Chlormenge lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass, ähnlich wie gewöhnlicher Aldehyd mit Salzsäure Aethylidenoxychlorür liefert, der Oxyaldehyd mit Salzsäure sich in Chloraldehyd verwandelt hätte:

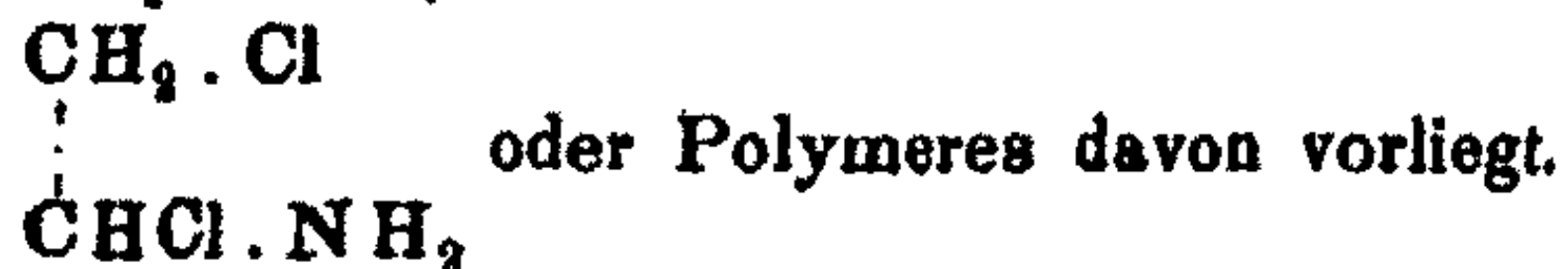


Das Oxydationsproduct wurde in seinen Barium- und Zinksalzen als Glycolsäure erkannt.

Das Condensationsproduct C₈ H₁₄ Cl₂ O₃ liefert bei der Behandlung mit conc. Schwefelsäure so gut wie gar keine Salzsäure, dagegen Chloraldehyd, Wasser und Aethylschwefelsäure



Wird in eine ätherische Lösung von Chloraldehyd Ammoniakgas eingeleitet, so erhält man eine Verbindung, die beim Verdunsten des Aethers sich in langen, grossen, rechtwinkligen Säulen von Perlmutterglanz ausscheidet. Die Krystalle sind sehr leicht löslich in Aether, schmelzen bei 136°; zwei Chlorbestimmungen ergaben im Mittel 61 pCt. Cl, so dass vermuthlich eine Verbindung von der Formel



Weitere Mittheilungen hierüber stellt Hr. Abeljanz in Aussicht.

288. C. W. Blomstrand aus Lund, im December 1871.

Als besonders interessant erwähne ich zunächst die von Professor A. Nordenskiöld in Nord-Grönland während der Expedition des vorigen Jahres gemachte Entdeckung von Meteoreisen in aussergewöhnlich grossen Massen. In Erwartung des jetzt erschienenen vollständigen Reiseberichts (Öfvers. af Vet. Aka. Vörhandlingar 1870 S. 873) habe ich früher nicht diesen Gegenstand berühren wollen.

Schon aus einigen älteren Angaben kennt man das Vorkommen von gediegenem Eisen in Grönland. So erhielt Rink 1847 bei Nia-kornek ein Stück von 21 Pfund Gewicht. Ein anderes von 11844 Gramm Gewicht wurde von Rudolph im Ballaste eines Grönländer Bootes bei Fortunabay in der Nähe von Godhavn angetroffen. Beim Besuche des letztgenannten Platzes (auf der Insel Disco) wurden die dortigen Grönländer aufgefordert, nach „schweren, runden, rostbraunen Steinen“ zu suchen, und bei der später eintreffenden Zurückkunft war schon der Fund gemacht, aber nicht gerade an der Fortunabay, sondern etwas weiter westlich zwischen der Laxebycht und dem Discomeer-busen. Am Fusse des steil abfallenden, 2000 Fuss hohen Basaltberges Ovifak (blauen Gebirges) fanden sich die Eisenmassen am Meeresstrande zwischen Ebbe und Fluth auf einem beschränkten Raum vertheilt, nämlich ausser mehreren kleineren Stücken drei grössere von etwa 500, 200 und 100 Centner Schwere, also gar zu gross, um für den Augenblick mitgenommen zu werden. Es sind aber jetzt durch eine besondere Expedition dieses Jahres auch die grösseren Blöcke abgeholt worden.

Das Eisen ist sehr hart, krystallinisch und spröde. Bisweilen — aber nicht im kalten Klima des Fundorts — verwittert es sehr leicht und zerfällt in ein grobkörniges Pulver. Die näheren Gründe dieser ebenso eigenthümlichen als lästigen Eigenschaften lassen sich schwierig genügend erklären.

Ein ganz besonderes Interesse erhält dieser merkwürdige Fund wegen der sonderbaren Art des Vorkommens. Es tritt nämlich metallisches Eisen auch im festen Basalt ganz in der Nähe des Fundortes der losen Blöcke in Aussonderungen desselben auf, und andererseits findet sich öfters auf den losen Eisenstücken Bergart desselben Aussehens wie der anstehende Basalt noch anhaftend vor. Es liegt aber die Vorstellung sehr nahe, dass auch die losen Blöcke dem Basalt angehört hatten.

Auch die Zusammensetzung widerspricht nicht der Annahme eines gemeinschaftlichen Ursprungs. Im Folgenden ist:

- 1) Von einem der grösseren Blöcke, analysirt von Nordenskiöld;
- 2) von einem kleineren, ebenfalls losen Stücke, analysirt von Nordström;
- 3) Eisen von Basaltgange, analysirt von Lindström.

	I.	II.	III.
Eisen	84.49	86.34	93.24
Nickel	2.48	1.64	1.24
Cobalt	0.07	0.35	0.56
Kupfer	0.27	0.19	0.19
Thonerde	Spur	0.24	—
Kalk	—	0.48	—
Talk	0.04	0.29	Spur
Kali	Spur	0.07	0.08
Natron	—	0.14	0.12
Phosphor	0.20	0.07	0.03
Schwefel	1.52	0.22	1.21
Chlor	0.72	1.16	0.16
Kieselsäure	Spur	6.66	0.59
ungelöst	0.05	4.37	
Kohle, org. Stoffe, Sauerstoff, Verlust .	10.16	3.71	C 2.30 H 0.07
	100.00	100.00	99.79

Alle drei Proben sind also nickelhaltig. Die ungewöhnlich grosse, wenn auch wechselnde Menge von Kohlenstoff ist auch gemeinschaftlich, ebenso der bedeutende Chlorgehalt, der sich bei der Verwitterung durch Herausziehen von Chloreisen in wässrigen Tropfen kund giebt.

Die Wiedemann- und Setven'schen Figuren treten sogar am deutlichsten im Eisen des Basaltes hervor.

Freilich liesse sich unter solchen Umständen am einfachsten annehmen, dass hier endlich eine Fundgrube von nativ metallischem Eisen vorläge.

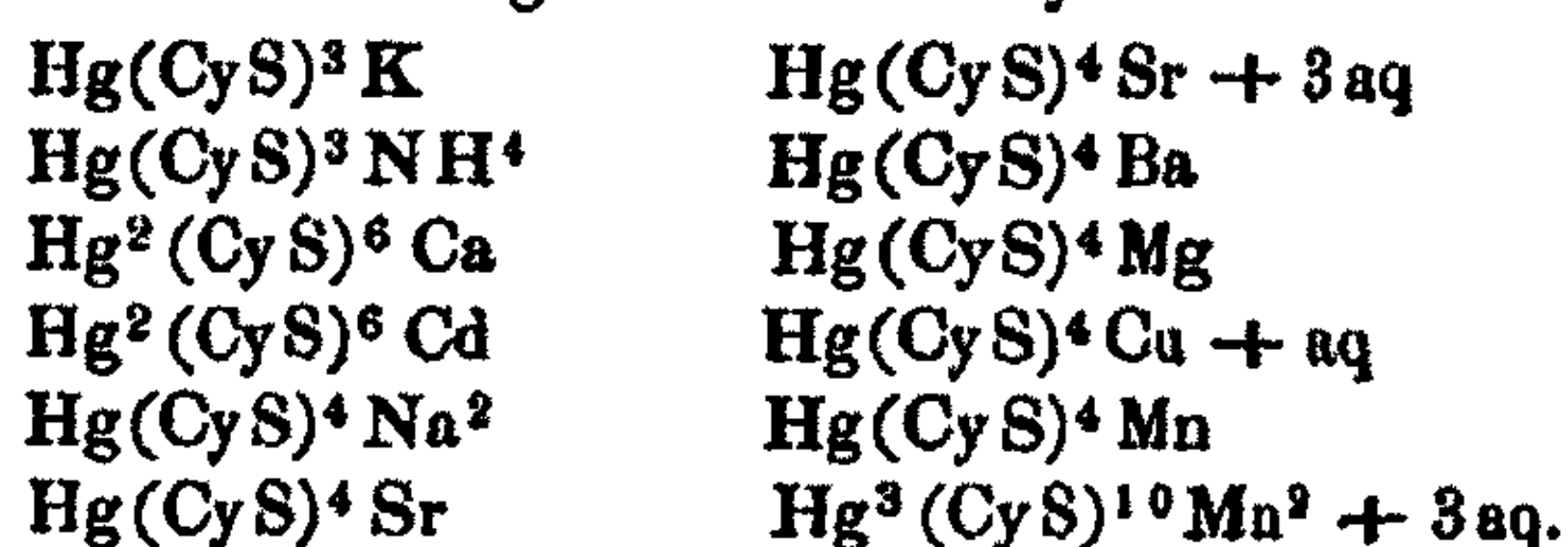
Doch lässt es sich allerdings auch denken — und vom Entdecker selbst wird diese Ansicht als die entschieden richtige hervorgehoben — dass sämtliches Eisen von einem gewaltigen Meteoritfalle herühre, der vor Jahrtausenden, ehe noch die vulcanischen Aschen sich zum jetzigen Basalte erhärtet hatten, eintraf. Die ausgeprägte Meteoritform, die Porosität und der Gehalt an organischen Stoffen — Umstände, womit wenigstens die Annahme eines Herauswerfens in feurig flüssigem Zustande aus dem Inneren der Erde sich schwierig vereinigen liesse — der Nickelgehalt u. s. w. wurden vom Verfasser als Beweise für den meteorischen Ursprung des Eisens angeführt.

Die genauere Untersuchung des Eisen führenden Basaltganges wird allein endgültig über die Frage entscheiden.

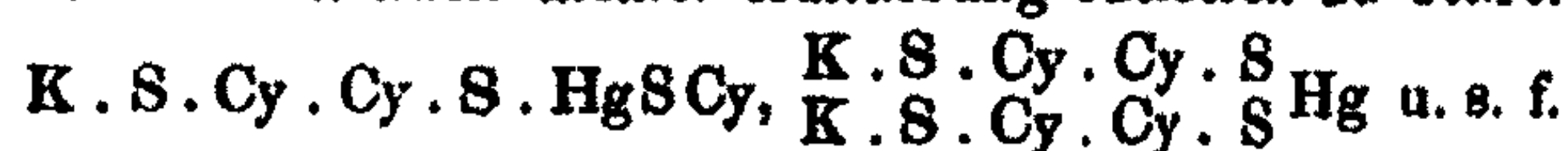
Die beim Auflösen in CuCl_2 zurückbleibende organische Substanz (in einer Probe 4.79 pCt. des Ganzen) enthielt, nach Analyse von Nordström, die Asche 42.58 pCt. abgerechnet: C = 63.64, H = 3.55, O (Verlust) = 32.81.

In chemischer Hinsicht bemerkenswerth ist auch ein humusartiger, in Alkohol mit schwarzbrauner Farbe leicht löslicher Körper, der beim Auflösen des Eisens in Säuren öfters erhalten wurde. Die Entstehung eines solchen, wenn kohlenstoffhaltiges Eisen in Säuren gelöst wird, wird, wie Verfasser bemerkt, schon von Berzelius (Afh. i Fysik och Kemi V. 534), und zwar als Quelle für die Darstellung organischer Stoffe angeführt.

Folgende Doppelsalze des Quecksilberrhodanids sind von Th. Nordström dargestellt und analysirt worden:



Diese wären nach meiner Auffassung rationell zu schreiben:



Die Sulfide des Arsens hat L. F. Nilsson zum Gegenstande einer erschöpfenden Untersuchung gemacht (Ofv. af Vet. Ak. Forh 1871 S. 303 im Auszug).

Die sorgfältige Prüfung der älteren Angaben über diese Körper in Bezug auf Darstellung, Verhalten zu Reagentien u. s. f. der Kürze wegen übergehend, beschränke ich mich auf Angabe der vorzüglich wichtigen Resultate.

Es existiren nur die Verbindungen: AsS^2 , AsS^3 und AsS^5 . Das schwarze Sulfür AsS^6 von Berzelius, sowie die höheren AsS^{10} , AsS^{13} waren ohne Frage nur Gemenge.

1) Arsensulfür AsS^2 . Es besitzt nicht, wie es Berzelius ihm zuerkannte, das Vermögen Salze zu bilden.

2) Arsensulfid AsS^3 . Alkalische Sulfhydrate, mit AsS^3 unter gewöhnlichen Umständen gesättigt, geben überhaupt braune, amorphe Verbindungen von der allgemeinen Formel RS , $\text{AsS}^3 + x\text{aq}$. Nur vom Strontium wurde ein 2-basisches Salz erhalten. In luftleerem Raume wird dagegen mehr HS ausgetrieben und öfters gut krystallisirende an Basen reichere Salze, nemlich von Ba und Sr 2RS , AsS^3 und 3RS , AsS^3 , von Ca sogar 7CaS , $\text{AsS}^3 + 25\text{H}_2\text{O}$ gebildet. Bei den wahren Alkalien ist die gesteigerte HS -Entwicklung von einer ganz verschiedenen Reaction begleitet. Bei K und Na entsteht unter Abscheidung von metallischem Arsen das Pentasulfidsalz 3RS , $\text{AsS}^5 + x\text{aq}$. Ganz eigenthümlich ist das Verhalten von AmS , HS , indem es mit AsS^3 unter allen Umständen das Salz AmS , 3AsS^3 entstehen lässt. Die Luftverdünnung hat hier nur zur Folge, dass mit dem HS auch AmS verdampft.

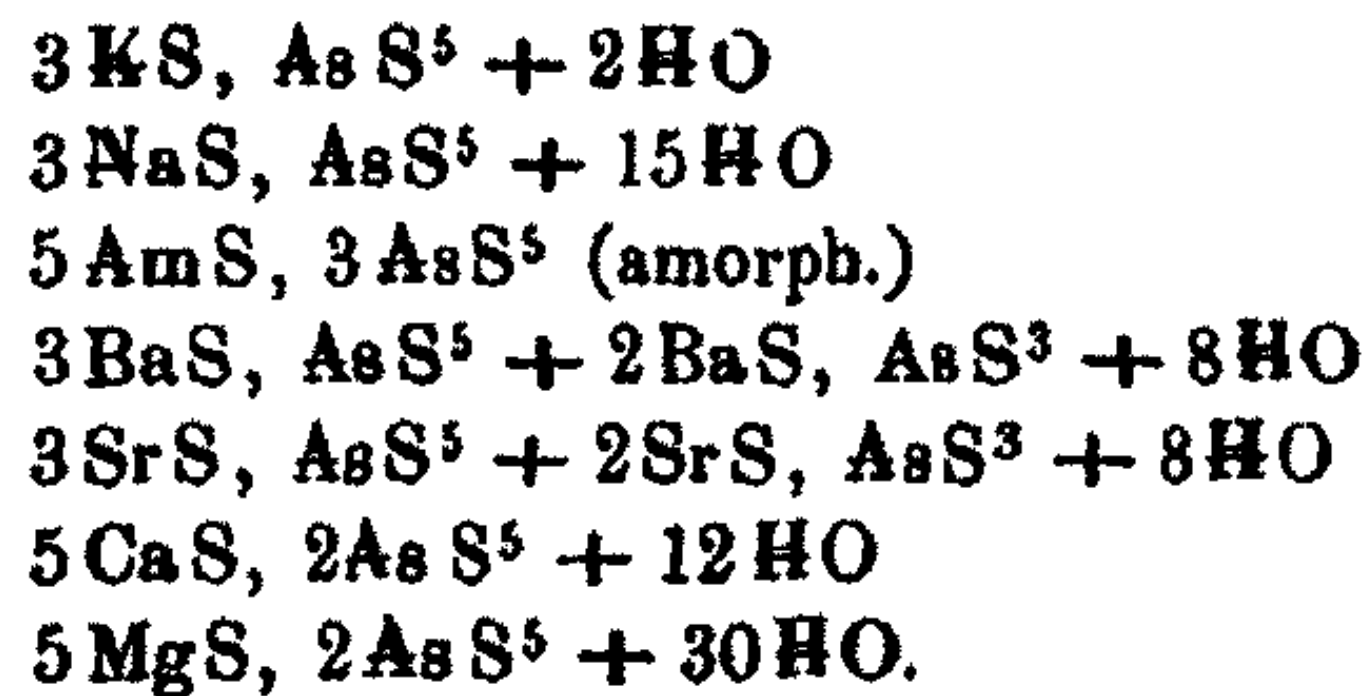
Ähnliche saure Salze entstehen beim Behandeln der einbasischen Salze mit Wasser, z. B. $\text{K S}, \text{AsS}^3 + 5\text{aq}$, giebt zunächst $\text{K S}, 2\text{AsS}^3$ und bei fortgesetztem Kochen mit Wasser das dreifach saure Salz $\text{K S}, 3\text{AsS}^3$. Das Calciumsalz $\text{CaS}, \text{AsS}^3 + 10\text{aq}$ lässt mit kaltem Wasser braunes $\text{CaS}, 4\text{AsS}^3 + 10\text{aq}$, mit warmem gelbes $\text{CaS}, 9\text{AsS}^3$ zurück.

Die dreifach sauren Salze von Na und K werden auch gebildet, wenn eine kochende Lösung von Soda oder Pottasche zur Sättigung mit AsS^3 versetzt wird. Neben AsS^3 entstehen dabei auch gut kristallisierende sulfoarsensaure Salze, von Kalium das schon früher bekannte $\text{K O}, \text{AsS}^2\text{O}^3 + 2\text{aq}$, von Natrium dagegen $\text{Na O}, 2\text{AsS}^2\text{O}^3 + 7\text{aq}$.

Die Sättigungscapazität des Arsentrisulfides wäre demnach, wie der Verfasser richtig bemerkt, sehr geräumig, indem Salze existieren mit 1, 2, 3, 4, 6, 9 AsS^3 auf 1 At. Rs und ausserdem basische mit 2, 3, 7 Rs auf 1 AsS^3 , oder 3 Rs auf 2 AsS^3 .

3) Arsenpentasulfid AsS^5 . Das mit HCl aus verdünnter Lösung von Natriumsulfarseniat ausgefällte Sulfid ist ein Sulphydrat $3\text{H S}, \text{AsS}^5$, das nur bei fortgesetztem Kochen mit Wasser vollständig seinen H S verliert.

Bei Auflösung von AsS^5 in alkalischen Sulphydraten werden folgende Salze erhalten:

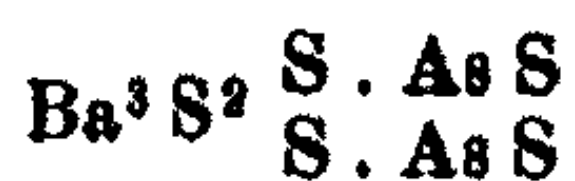


Die meisten dieser Salze sind also $\frac{1}{2}$ -basisch, und zwar bisweilen unter theilweiser Reduction des AsS^5 zu AsS^3 .

Die Frage über die rationelle Constitution dieser verschiedenen Verbindungen wird vom Verf. nicht berührt. Einige kurze Bemerkungen in Bezug hierauf möchten mir doch erlaubt sein.

Nach den interessanten Ergebnissen der fraglichen Untersuchung scheint AsS in den beiden salzbildenden Arsensulfiden normal als Radical zu wirken, wie in $\text{K.S.AsS}, \text{K}^3.\text{S}^3.\text{AsS}$, woneben, wie es vor Allem bei den Metallsäuren öfters der Fall ist, verschiedene, durch s. g. Condensation entstehende Radicale auftreten können. Uebrigens zeigt sich sehr deutlich der entscheidende Einfluss der Beschaffenheit des positiven Radicales. So tritt z. B. beim stark positiven 1-atomigen Kalium das 1-basische Trisulfidsalz K.S.AsS (wie etwa bei der Ueberjodsäure das Salz K.O.JO^3) so entschieden vorherrschend auf, dass ein Ueberschuss von KSH , unter Verlust von H^2S , daraus nicht $\text{K}^3.\text{S}^3.\text{As}$, sondern das Salz $\text{K}^3.\text{S}^3.\text{AsS}$

entstehen lässt. Bei den schwächeren 2-atomigen Alkalimetallen bilden sich dagegen leicht basische Salze. In wie weit hierbei die Mehrbasicität auf der Eigenthümlichkeit des positiven Metalles, oder auch auf derjenigen der Säure (As statt As S Radical) beruht, lässt sich, wie überhaupt in ähnlichen Fällen, nicht sicher entscheiden. Z. B. 3 Ba S, As S³ ist nach gewöhnlicher Auffassung das normal 3-basische Salz Ba³ S³. As³, aber es wäre auch die Formel:

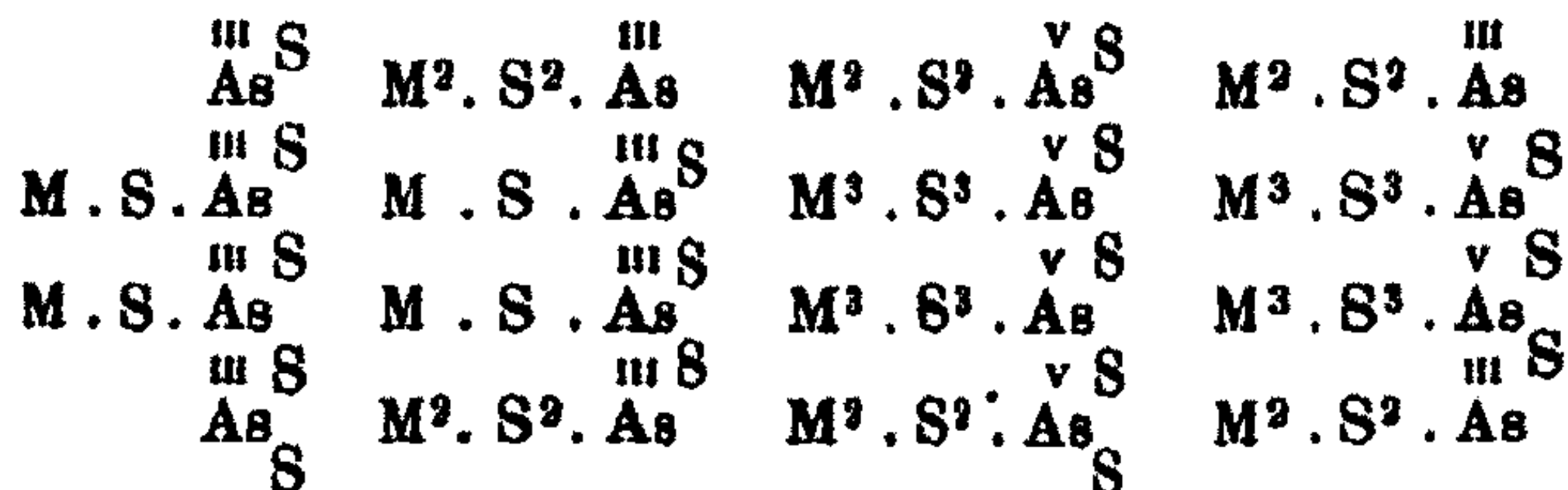


möglich, wie das 7-basische Kalksalz sich am einfachsten Ca⁷ S⁶ $\begin{matrix} \text{S} \cdot \text{As} \text{S} \\ \text{S} \cdot \text{As} \text{S} \end{matrix}$ schreiben lässt.

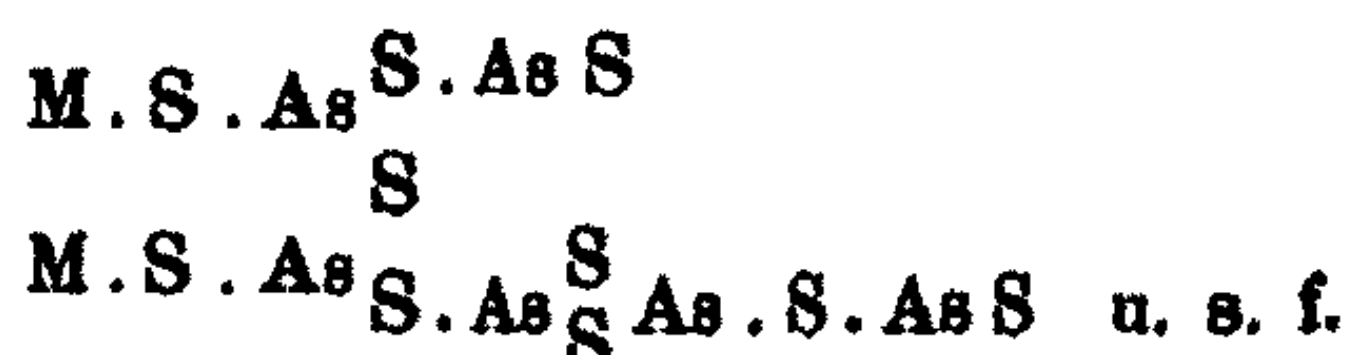
Von den Verbindungen, die durch Condensation des Sulfides, sei es unter Antheil von basischem Schwefelmetall oder unter Addition des Sulfanhydrides AsS.S.AsS, entstehen, mögen beispielsweise diejenigen mit 4 As angeführt werden. Es wären also die Salze:



und die 5-basischen des ganz oder theilweise 5-atomigen Arsens: 5Rs, 2AsS⁵ und 5RS, AsS⁵, As³, atomistisch aufgefasst:



Aus 1) entstand durch Anlagerung des Sulfanhydrides das noch saurere Salz RS, 3 As S³ oder:



Kurz, die Salze stehen allerdings mit der atomistischen Auffassung im besten Einklang, aber bei ihrer vielfach wechselnden Zusammensetzung ist doch für den gewöhnlichen Gebrauch, gleich wie z. B. bei den Silicaten, die alte empirisch additive Schreibweise die bei weitem zweckmässigste.

General-Versammlung vom 14. December 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Der Präsident eröffnet die Versammlung mit folgender Ansprache:

Meine Herren!

Als mein Vorgänger vor einem Jahre Ihnen Rechenschaft über die Thätigkeit der Deutschen Chemischen Gesellschaft ablegte, war unser Vaterland noch in einen der blutigsten Kriege verwickelt, und Niemand konnte wissen, wie weit unsere Bestrebungen durch die Fortdauer desselben besinträchtigt werden würden. Wenn unsere Blicke trotzdem mit Vertrauen auf die Zukunft gerichtet waren, so verdankten wir diese Sicherheit nicht allein dem Glauben an die kriegerische Tüchtigkeit unseres Volkes, sondern auch der Ueberzeugung, dass unser besonderes Unternehmen ein dringendes Bedürfniss der Chemiker Deutschlands befriedigt hat.

Der glückliche Ausgang des Krieges hat unsere Voraussetzung auf das Glänzendste bestätigt, und wenn die kurze Dauer desselben das Gedeihen der Gesellschaft auch nicht ernstlich gefährden konnte, so ist der Verlust an Arbeitskräften, den die Chemie durch die Abwesenheit so vieler jüngerer Fachgenossen erlitten hat, doch hoch genug anzuschlagen, um mit besonderer Befriedigung die Thatsache entgegenzunehmen, dass die Thätigkeit unserer Gesellschaft auch in diesem vierten Jahre ihres Bestehens an Umfang zugenommen hat.

Die Zahl der Mitglieder hat sich zunächst beträchtlich vermehrt, sie betrug

	am 12. Dec. 1868	am 11. Dec. 1869	am 14. Dec. 1870	am 14. Dec. 1871
Einheimische	122	137	148	136
Auswärtige	135	271	469	584
	<u>257</u>	<u>408</u>	<u>617</u>	<u>720</u>

und ausserdem 5 Ehrenmitglieder und 1 Theilnehmer. Die Gesellschaft hat sich 18mal zu regelmässigen Sitzungen und 2mal zu General-Versammlungen zusammen gefunden. Die Zahl der Mittheilungen in den vorliegenden Heften beträgt 275 gegen 272 im Vorjahre.

Wenn wir aus diesen Zahlen auch sehen, dass das Wachsthum der Gesellschaft nicht so stark wie in den ersten drei Jahren ihres Bestehens zugenommen hat, so ist daran gewiss nicht allein der Krieg mit seinen Folgen schuld. In der Entwicklung eines jeden Vereines, welcher, wie der unsere, auf einen bestimmten Kreis von Fachgenossen angewiesen ist, muss ein Zeitpunkt eintreten, wo alle assimilirbaren Kräfte aufgenommen sind, und eine weitere Ausdehnung nur noch in

dem Maasse stattfinden kann, in welchem die Zahl der Fachgenossen überhaupt zunimmt. Diesem Punkte der höchsten Entwicklung wenigstens nahe gekommen zu sein, ist unser frohes Bewusstsein.

Leider hat der Tod auch diesmal schmerzliche Lücken in unsere Reihen gerissen. Wir beklagen vor Allem den Verlust unseres auswärtigen Mitgliedes, des Professors Strecker in Würzburg, dessen Andenken alle Chemiker in dankbarem Herzen bewahren werden. Ich habe in der Sitzung vom 13. November versucht, Ihnen einen kurzen Ueberblick über die Leistungen des Verstorbenen zu geben, und freue mich, einen umfassenden Nekrolog von der bewährten Hand des Hrn. Hofrath Wagner in Würzburg ankündigen zu können. Ferner verloren wir den berühmten Vertreter der *materia medica*, den Geheimen Medicinalrath C. G. Mitscherlich, Bruder des unvergesslichen Eilhard Mitscherlich; die auswärtigen Mitglieder Geheimrath Fritzsche in Petersburg, Professor Kayser in München und die HH. Goll, Bieber, Schlebusch und Dale.

Indem wir mit Betrübniß diese ausgezeichneten Männer durch den natürlichen Lauf der Dinge aus unserem Kreise entfernt sehen, müssen wir leider auch constatiren, dass eine, wenn auch geringe Zahl von französischen Mitgliedern unsere Gesellschaft aus politischen Gründen verlassen hat. Möge doch in der wissenschaftlichen Welt unseres um die Chemie so hochverdienten Nachbarvolkes die Ueberzeugung Platz greifen, dass die bei weitem grösste Majorität der Chemiker Deutschlands die Verdienste der französischen Fachgenossen ohne jede nationale Eifersucht zu schätzen und hochzuachten weiss.

Dieses politische Verhältniss hat uns endlich auch einen Verlust auf einer unerwarteten Seite zugefügt. Unser Ehrenmitglied Hr. Professor Kolbe in Leipzig hat seine Ehrenmitgliedschaft niedergelegt. Die Gründe, welche ihn dazu bewogen haben, gehen aus folgenden zwischen ihm und dem Vorstande gewechselten Schreihen hervor.

Herrn Professor Baeyer,
Präsident der Berliner Chemischen Gesellschaft.

Aus Ihrem Schreiben vom 25. d. M. erfahre ich mit Verwunderung, dass die Volhard und mich betreffende Auslassung der Petersburger Chemischen Gesellschaft nicht in der Chemischen Gesellschaft zu Berlin verlesen worden ist und dass wir die Veröffentlichung derselben in den „Berichten“ der letzteren der Freundlichkeit des Hrn. Wichelhaus zu danken haben.

Unter diesen Umständen dürfte ich erwarten dass die Berliner Chemische Gesellschaft in einem der nächsten Hefte ihr Bedauern darüber ausspricht, dass die Volhard und mich betreffende Auslassung der Petersburger Chemischen Gesellschaft in die Berichte der Berliner Chemischen Gesellschaft, als nicht dahin gehörend, übergegangen ist.

Leipzig, den 27. Juni 1871.

Dr. H. Kolbe.

Berlin, im Juli 1871.

An das Ehrenmitglied der Deutschen Chemischen Gesellschaft
zu Berlin
Herra Professor Dr. H. Kolbe.

In einem am 27. Juni d. J. an den Präsidenten der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin gerichteten Schreiben haben Sie den Wunsch ausgedrückt, die Gesellschaft möge ihr Bedauern aussprechen, dass die Sie und Hrn. Volhard betreffende Auslassung der Petersburger Chemischen Gesellschaft in die Berichte der Berliner Chemischen Gesellschaft, als nicht dahin gehörend, übergegangen ist.

Der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft beklagt es aufrichtig, dass er dem Wunsche eines Ehrenmitgliedes der Gesellschaft nicht Folge geben kann, allein er darf sich nicht der Erwägung verschliessen, dass in der Form der Erklärung seines Erachtens nichts Verletzendes, weder für Sie noch für Hrn. Volhard liegt, dass ferner die Erklärung eine Meinungsäußerung der russischen Gesellschaft über Mittheilungen enthält, welche in wissenschaftlichen Journalen veröffentlicht wurden, dass endlich die Correspondenzen der „Berichte“ den Zweck haben, nicht nur über wissenschaftliche Arbeiten zu referiren, sondern auch ein Bild von den Vorgängen zu geben, welche in der chemischen Welt des Auslandes stattgefunden, und dass daher der Abdruck der oben erwähnten Auslassung in dem Journale der Gesellschaft in keiner Weise beanstandet werden kann.

Indem der Vorstand es lebhaft bedauert, dass Sie an der Aufnahme der Erklärung der Russischen Chemischen Gesellschaft Anstoss genommen haben, giebt er sich der Hoffnung hin, dass Sie sein Verfahren durch die angeführten Gründe gerechtfertigt finden werden, und deshalb die Nichterfüllung Ihres Wunsches freundlichst entschuldigen wollen.

Der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin.

L. A.: Baeyer.

An die Chemische Gesellschaft
zu Berlin.

Die Chemische Gesellschaft zu Berlin hat mich vor einigen Jahren zu ihrem Ehrenmitgliede ernannt, und ich habe diese Wahl als eine mir zuge dachte Auszeichnung mit Dank angenommen.

Ich bin immer der Meinung gewesen, dass gelehrte Gesellschaften sich selbst ehren, wenn sie ihre Ehrenmitglieder hoch halten. Die Chemische Gesellschaft zu Berlin folgt, wie ich gewahr geworden bin, anderen Principien. — Sie hat nicht Anstand genommen, in mir eins ihrer Ehrenmitglieder vor der chemischen Welt muthwillig herabzusetzen, dadurch, dass sie eine gegen Volhard und mich gerichtete, unmotivirte Kundgebung einer fremden Chemischen Gesellschaft ohne

nöthigende Veranlassung in ihre Berichte aufgenommen hat, welche so lautet:

Da die russische Chemische Gesellschaft findet, dass durch die Abhandlung von Volhard „die Begründung der Chemie durch Lavoisier“ und die Abhandlung von Kolbe „über den Zustand der Chemie in Frankreich“, welche vor Kurzem in dem Journal für praktische Chemie erschienen sind, in das Gebiet der Wissenschaft ein derselben fremdes und schädliches Element hineingetragen wird, hält es die russische Chemische Gesellschaft für nöthig, ihr Bedauern darüber auszudrücken.

Diese Kundgebung der russischen Chemiker ist, wie ich einer brieflichen Mittheilung des Herrn Professor Baeyer entnehme, zwar nicht in einer Sitzung der Berliner Chemischen Gesellschaft öffentlich verlesen, noch ist auch von dieser der Druck derselben ausdrücklich genehmigt worden, sie ist vielmehr von dem Redacteur der Berichte auf eigne Hand zum Abdruck gebracht. — aber der Vorstand der Gesellschaft hat mein Verlangen, „die Chemische Gesellschaft möge ihr Bedauern darüber aussprechen, dass die Volhard und mich betreffende Auslassung der russischen Chemischen Gesellschaft in die Berichte der Berliner Chemischen Gesellschaft als nicht dahin gehörend übergegangen ist“, ablehnend beantwortet und die Erklärung hinzugefügt, dass der Abdruck jener Auslassung in dem Journale der Gesellschaft in keiner Weise beanstandet werden könne.

Ich bedaure es, dass die Chemische Gesellschaft durch ihren Vorstand meine in der Absicht, eine Verständigung herbeizuführen und einen Eclat zu vermeiden, gestellte billige Forderung abgelehnt hat, und ich muss nunmehr die Gesellschaft ersuchen, meinen Namen aus der Reihe ihrer Ehrenmitglieder auszustreichen.

Leipzig, den 1. August 1871.

Dr. Hermann Kolbe.

Ein Commentar hierzu dürfte wohl unnöthig erscheinen, nur sei gesagt, dass der Redacteur bei der Aufnahme der russischen Correspondenz in keiner Weise gegen die Geschäftsordnung gehandelt hat.

Der Schatzmeister legt darauf den Kassen-Abschluss vor:

Jahres- der Kasse der Deutschen

Einnahmen.	Thlr. Sgr. Pf.	Thlr. Sgr. Pf.
Baarbestand am 14. December 1871	759 23 —
Eingegangene Beiträge und Eintrittsgelder.		
Herr Prof. Beilstein, St. Petersburg	50 — —	
„ „ Mendelejeff, St. Petersburg	50 — —	
„ F. Fr. Walker, z. Z. Bonn	50 — —	
„ Ferd. Aug. Zimmermann, London	50 — —	
Diverse Beiträge und Eintrittsgelder	2852 5 —	3052 5 —
Eingegangene Zinsen.		
Zinsen von 9 Actien Preuss. Staats Anleihe im Nenn- werth von Thlr. 1250	60 24 6
Verkaufte Actien.		
1 Actie von Thlr. 500, zum Cours von 100½ pCt.	503 22 6
Summa	4876 15 —
Kassenbestand am 15. December 1871	10 25 —
Vermögensbestände am 14. December 1871.		
Kassenbestand in baar wie vorstehend	10 25 —
Bestand in Fonds zum heutigen Tagescours.		
750 Thlr. Nominalwerth Preuss. Staats Anleihe 4½ pCt., à 100½ Thlr.	755 18 9
Dazu Zinsen à 4½ pCt. bis zum 14. Dec. 1871 und zwar: vom 1. Juli 1871 bis 14. Dec. 1871 (168 Tage) für Thlr. 100	2 1 3	
vom 1. Oct. 1871 bis 14. Dec. 1871 (73 Tage) für Thlr. 650	5 28 —	7 29 3
Rückständige Beiträge	869 26 —
Summa	1144 9 —

Abschluss Chemischen Gesellschaft pro 1871.

Ausgaben.							
Drucksachen:		Thlr. Sgr. Pf.			Thlr. Sgr. Pf.		
Rechnung der Dümmler'schen Verlagsbuchhandlung							
1870		1426	26	—			
„ dto. 1871		1578	25	9	3005	21	9
Portoauslagen der Buchhandlung 1870/1871					434	17	—
Redactionshonorar					300	—	—
Correspondenzen pro 1870/1871					411	4	6
Diverse Unkosten:							
für Anfertigung des Autoren- und Sachregisters z. Jahrgang III		25	—	—			
„ Anfertigung von Wahlzettel, Couverts, Notizzettel und andere kleine Drucksachen		31	7	6			
„ Beaufsichtigung der Bibliothek		50	—	—			
„ Buchbinderarbeiten, diverse kleine Ausgaben und Porto des Schatzmeisters		67	29	3			
„ Anfertigung von schriftlichen Arbeiten		19	—	—			
„ Remuneration an den Castellan der Berg-Akademie		21	—	—	214	6	9
Kassenbestand am 14. December 1871					1025	—	—
Summa					4376	15	—

Es wird eine Commission zur Entlastung des Schatzmeisters ernannt, bestehend aus den Herren: Th. Goldschmidt, B. Jaffé, C. A. Knop.

Im Namen derselben ertheilt nach stattgefundener Prüfung Hr. Th. Goldschmidt dem Schatzmeister Décharge und spricht demselben den Dank für die Verwaltung der Kasse aus, dem sich die Versammlung anschliesst.

Die dann mittelst Stimmzetteln in 5 Gängen vorgenommene Wahl des Vorstandes für 1872 ergiebt folgendes Resultat:

- Präsident: Hr. A. W. Hofmann.
 Vice-Präsidenten: Hr. G. Rose,
 „ C. Rammelsberg,
 „ A. Baeyer,
 „ Bruno Kerl.
 Secretaire: Hr. C. A. Martius,
 „ H. Wichelhaus.
 Vice-Secretaire: Hr. C. Liebermann,
 „ A. Oppenheim.
 Bibliothekar: Hr. C. Scheibler.
 Schatzmeister: Hr. E. Schering
 Ausschuss-Mitglieder:
 1) einheimische: Hr. O. Liebreich,
 „ E. Jacobsen,
 „ H. Vogel,
 „ L. Kunheim,
 „ P. Groth.
 2) auswärtige: Hr. H. von Fehling,
 „ F. Schulze (Rostock),
 „ L. Carius,
 „ R. Fittig,
 „ F. Rochleder.

Vor dem Schlusse nimmt dann noch Hr. A. W. Hofmann das Wort, um dem Präsidenten zu danken für die Leitung der Geschäfte dieses Jahres; die Versammlung erhebt sich nach seiner Aufforderung, um sich dem anzuschliessen.

Der Präsident schliesst die General-Versammlung.

Berichtigungen.

- In No. 1 Seite 45 Zeile 17 v. o. statt „Nitroxyl“ lies: „Nitrosyl“.
 Seite 47 Zeile 8 v. u. statt „H^oN“ lies: „H^oN^o“.
 Seite 49 Zeile 6 v. o. statt „normal“ lies: „abnorm“.
 Seite 50 Zeile 19 v. u. statt „Dithylen“ lies: „Aethylen“.
 Seite 50 Zeile 4 v. u. statt „Platosen“ lies: „Platosum“.
- In No. 12 Seite 640 Zeile 15 v. u. statt „andere“ lies: „auch“.
 Seite 677 Zeile 19 v. o. statt „sicher in einem“ lies: „in sicher reinen“.
 Seite 677 Zeile 22 v. o. statt „auch“ lies: „doch“.
- In No. 13 Seite 749 Zeile 8 v. u. statt „nördlichen“ lies: „südlichen“.
 Seite 749 Zeile 5 v. u. statt „nämlichen“ lies: „nördlichen“.
 Seite 754 Zeile 15 v. u. statt „den Grund zu“ lies: „einen Grund finden, an“.
 Seite 754 Zeile 18 v. u. statt „finden — wenn“ lies: „zu zweifeln; in keiner Weise aber, wenn“.
- In No. 17 Seite 910 ist zuzusetzen bei „eingegangen“: „als Separat-Abdruck aus den Annalen der Oenologie an Hrn. W.“
 Seite 920 Zeile 11 v. u. lies: „0,1489“ statt „0,1419“.
 Seite 922 Zeile 4 u. 6 v. o. lies: „A. G. Naguet“ statt „A. H. Naguet“.

Nächste Sitzung: Montag, 8. Januar.

1

1

Autoren-Register.

A.

- Abel, Schiessbaumwolle 833.
Abel, C. D., Reinigung von Glycerin (Patent) 894.
Abeljanz, Derivate des Bichloraethers 61. 623. 985. Einw. v. NH₃ auf Chloraldehyd 986.
Ador, E., Bildungsweise der Thihydrobenzoës. 622. Bromadditionsproduct der Muconsäure 627.
Ador, E. u. Meyer, V., Sulfanilsäure 5. Ueberführung der Brombenzoësäure in Isophtalsäure 259.
Aguar, A. A., de u. Bayer, Al. G., Zur Geschichte des Naphazarins 251. 438.
Albini, Analyse von Feigen 756.
Almén, A., Untersuchung von Trinkwasser 750.
Alsberg, P. u. Hübner, H., Werthigkeit der Wasserstoffatome im Benzol 55.
Amato, Glycosophosphorsäure 413.
Amato und Campisi, Salpetersaurer Harnstoff mit Benzylalkohol erhitzt 412.
Andrews, Lehre v. Phlogiston 794. Standpunkt der Chemie ebend. Dichroismus der Joddämpfe 857.
Armstrong, H. E., Einw. v. Schwefelsäure auf die natürlichen Alkaloide 128. Einw. v. Hydrochlorschwefelsäure auf organische Verbindungen 356. Einw. v. Salpetersäure auf Dichlorphenolschwefelsäure 530. Isomeres Dinitrophenol 531.
Arzruni, Andr., Zur Geschichte des geschwefelten Harnstoffs 406.
Ascher, M., Bioxybenzoësäure 649.

- Ascher, M. u. Meyer, V., Zur Geschichte der Benzolsulfosäure 323.
Auerbach, G., Reindarstellung von Alizarin 979.

B.

- Baeyer, Ad., Mellithsäure 273. Gallein 457. 555. Eine neue Klasse v. Farbstoffen 555. Phenolfarbstoffe 658.
Baggs, J., Gewinnung von Metallen aus den Erzen (Patent) 620.
Baker, H. M., Fabrikation von Säuren (Patent) 286.
Ballo, M., Schwefelkohlenstoffhydrat 118. 294. Tönen reciproker Flammen 906.
Ballo u. Sajóhelyi, F., Festwerden niedrigsiedender Verbindungen 160.
Baltzer, A., Adamellogranitglimmer 983. Eisenoolith vom Glärnisch 983.
Baly, C., Behndl. v. Kloakenstoffen (Patent) 857.
Bannehr, J. u. Matthews, H., Gasfabrication (Patent) 892.
Bannow, A., Z. Geschichte des Guanidins 161. Isomeres Kaliumcyanat 253.
Barbaglia, G. A., Gewinnung von Buxin 757.
Barone, Formel v. butters. u. valerians. Kalk 753.
Barth, L., Constitution d. Protocatechusäure u. Darst. aus Oxybenzoësäure 633.
Barth, L. u. Senhofer, C., Bisulfobenzoës. u. eine neue Dioxybenzoës. 631.
Basarow, Constitution der Cyansäure 409.

- Batty, G., Concentrirtes Nahrungsmittel (Patent) 534.
- Bauer, A., Ueber einige Legirungen 449.
- Baumhauer, H., Constitution d. Rosanilins 547. Einw. v. BrH auf Nitronaphtalin 926. Erstarrungspunkt des Br 927.
- Bayer, M. G., Eine dem Kynaethin homologe Base 176.
- Bayer u. Aguiar, A. A. de, Z. Geschichte des Naphtazarins 251. 438.
- Becchi, Analysen von Beryll u. Turmalin 415.
- Beilstein, F. u. Kuhlberg, A., Nitroorthotoluidin 289. Dinitronaphtalin, Nitronaphtalidin 479. Dichlorbenzoes. aus Metachlorbenzoes. 560.
- Beketoff, N., Atomigkeit des Cl u. Fl 933.
- Beketoff u. Czernay, Dissociation von H_2S und H_2Se 933.
- Bellini, Versuche über d. freie Säure des Magensafts 414.
- Bender, C., Acetonsulfosäure 517.
- Bengough, J. J., Präservirung thierischer und pflanzlicher Stoffe (Pat.) 424.
- Bethell, H. S., Material für Pflasterung (Pat.) 683.
- Bieber, P. u. Fittig, R., Phenylangelicasäure 55
- Bingham, J. E., Verzinnung auf elektrolytischem Wege (Pat.) 533.
- Bischof, G. jun., Reinigung v. Trinkwasser (Pat.) 423. Wasseruntersuchung 860.
- Bizio, G., Analysen v. Mineralwassern 756.
- Blaserna, Arogadro'sche Gesetz 413.
- Blijducho, Versuch zur Darst. von Methylendiphenyl 480.
- Blomstrand, C. W., Metallammoniake 40. Verbindungswerthe der Grundstoffe 639. Disulfotoluolsäure; Schwefelaetherderivate der Essigsäure 717. Constitution der Oxychloride 754.
- Böttger, R., Figuren auf erstarrten Wachstafeln 808. Reducirende Wirkung v. Palladiumwasserstoff 809.
- Boettger, Rud. u. Petersen, Th., Stickstoffverbindungen des Anthrachinons 226. Notiz über künstliches Alizarin 778.
- Bogaerts, C., Wiedergewinnung von Fett aus Abflusswässern (Pat.) 423.
- Bolas, T., Destillation und Siedepunkt des Glycerins 282.
- Bonsfield, G. T., Behandlung von Kohlenwasserstoffölen (Pat.) 423.
- Borodulin, Bestandtheile des Runkelrübensyrups 977.
- Brodie, B., Ozon 564.
- Brown, J., Stahlfabrikation (Patent) 288.
- Brühl, J. W., Derivate des Piperidins 738.
- Brunner, R., Benzoldisulfosäure 984.
- Buchanan, J. Y., Vorlesungsapparat (Wage) 338. Bildung und Zersetzung einiger chlorirter Säuren 340. Einw. von Aetznatron auf Chloressigs. 863.
- Buff, H. L., Kresole des Steinkohlentheers 378. Spec. Vol. des Allylkohols 647.
- Bunge, N., Einw. der Dämpfe von Königswasser auf Kohlenstoffverbindungen 289.
- Butlerow, Trimethylcarbinol 478. Regelmässigkeit an den Oxydationsproducten tertiärer Verbindungen 931.

C.

- Calvert, T. C., Bestimmung des S. in Kohle und Coak 799.
- Campani, G., Reagens für Glucose 415.
- Campisi u. Amato, Salpeters. Harnstoff mit Benzylalkohol erhitzt 412.
- Cannizzaro, Benzylharnstoff 412.
- Carius, L., Zerstörung der Salpeters. in der Wärme 828. Phenakonsäure u. Fumars. 928.
- Carmichael, H., Filtrirapparat 54.
- Carstanjen, Synthese der Isobernsteinsäure 808.

- Carteron, J. A. u. Rimmel, E., Gewebe unentzündbar zu machen (Pat.) 854.
- Caspary u. Tollens, Einw. von Ammoniak auf C_2Cl_6 810.
- Chalandre, O. sen., Behandlung von Erzen (Pat.) 360.
- Chambres, J. W. u. Elton, F. E., Feuermaterial (Pat.) 856.
- Chapman, E. T., Holzdestillation 281.
- Chatard, T. M., Auswaschen gallertförmiger Niederschläge 279. Bestimmung der Molybdänsäure als molybdänsaures Bleioxyd 280.
- Choate, S. F. van, Destillation alkoholischer Flüssigkeiten (Pat.) 134.
- Chojnacki, C. u. Liebermann, C., Einw. von Schwefelsäure auf Opian-säure 194.
- Church, Mineralanalyse 890.
- Clark, A. M., Behndl. von Knochen u. s. w. (Pat.) 937.
- Claus, Ad., Reactionzwischen Harnstoff u. salpetriger Säure 140. Zersetzung der Sulfoharnstoffe durch salpetrige Säure 143. Schwefelstickstoffsäuren 186. 221. 504.
- Claus u. Krall, W., Einw. v. Chlorschwefel auf Anilin bei Gegenwart von CS_2 99.
- Clausius, R., Bemerkungen zu F. Mohrs Aufsatz über ungleiche Leitungsfähigkeit der Gase für Wärme 269. Bemerk. gegen Hrn. F. Mohr 579.
- Cleve, P. F., Platinbasen 70. 673.
- Coleman, J. J., Schmiermaterial (Pat.) 812.
- Collet, D., Bleichmittel (Pat.) 134.
- Colley, Einw. v. PCl_5 auf Acetochlorhydrose 933.
- Conville, E. Mc., Fabrik. v. Schwefels. (Pat.) 891.
- Coray, B. u. Merz, V., Darst. von Azobenzol aus Nitrobenzol 981.
- Cossa, A., Analyse von Hydrozinkit 412.
- Crachen, Mac., E. D.; H. J. Newton; H. B. Kirkland; J. R. Henson, Darst. v. Gas (Pat.) 287.
- Crafts u. Silva, Einw. v. Cl, Br, HCl u. HBr auf Triäthylphosphinoxyd 864.
- Croll, A. A., Gewinn von Ammonsalzen (Pat.) 893.
- Cronander, A. W., Constitution des Phosphoroxchlorids u. ähnlicher Oxychloride 752.
- Curtis, C. J. u. Fiddes, A., Feuersichere Composition 212.
- Czernay u. Beketoff, N., Dissociation v. H_2S u. H_2Se 933.

D.

- Dale, R. S. u. Schorlemmer, C., Aurin 574. 971.
- Dalziel, J. u. Thorpe, Dichlorschwefel 861.
- Danchel, F. L. H., Behandlung von Cloakenstoffen (Pat.) 812.
- Danilewsky, Albuminate 479.
- Darmstädter, L., Kaliumbichromat mit Salpetersäure behandelt 117.
- Day, A. G., Surrogat-Kautschuk (Pat.) 937.
- Deacon, H., Chlorgewinnung (Pat.) 362. Darst. v. Bleichkalk (Pat.) 362. Darst. v. Schwefelsäure (Pat.) 533.
- Debus, Constitution der Glyoxylsäure (Glyoxals.) 69. Ozon 563.
- Delffs, Sorbin 799.
- De Luca, Untersuchung: der Rinden von Pinusarten, Olivenarten, Bodenarten 756. 757.
- Desborough, S., Darstellung v. Seife (Pat.) 683.
- Divers, E., Einw. v. Wärme auf salpetrigsaures Silberoxyd 282. Existenz u. Bildung v. Stickoxydulsalzen 481.
- Dogiel, S. u. Huppert, H., Biuret 475.
- Dorp, W. A. van u. Liebermann, C., Cochenillefarbstoffe 655.
- Douglas, J. M., Behndl. von Talg, Seife u. s. w. (Pat.) 891.

Down, J., Gewinnung v. Kupfer aus Kupferpyriten (Pat.) 536.
 Drechsel, E. u. Finkelstein, Phosphorverbindungen 352.
 Duick, J. E., Behandl. v. Mineralölen (Pat.) 286.
 Dulk, L. u. Meyer, V., Chloral 963.

E.

Eghis, A., Einw. v. Natriumamalgam.
 Ekin, C., Salpeters. Salze in Trinkwässern 130. Einw. von Natriumamalgam auf Oxalsäureäther 580. 976.
 Ekmann, J. L., Untersuchung v. Meerwasser 749.
 Elton, F. E. u. Chambers, J. W., Feuermaterial (Pat.) 856.
 Emmerling, A. u. Engler, C., Abkömmlinge des Acetophenons 147.
 Emmerling u. Jacobsen, O., Synthetische Untersuchungen über die Harnsäuregruppe 947.
 Engelhardt u. Latschinoff, Derivate des Diphenyls 561. Thymol ebend.
 Engler, C., Brombenzonnitril 707.
 Engler, C. u. Emmerling, A., Abkömmlinge des Acetophenons 147.
 Ewerlöf, F., Schwefeläther des Äthylens 716.

F.

Faust, A., Einw. v. Clauerhitztes Chlor-naphtalin 54. Verhalten der gechlorten Phenole gegen Salpetersäure 159.
 Fiddes, A. u. Curtis, C. J., Feuer-sichere Composition 212.
 Filopanti, Neue chem. Nomenclatur 415.
 Finkelstein u. Drechsel, E., Phosphorverbindungen 352.
 Fittig, R., Xylol des Steinkohlentheers 54.
 Fittig, R. u. Bieber, P., Phenylangelicasäure 55.
 Fittig, R. u. Jannasch, P., Durol 57.

Fittig u. Remsen, J., Piperonylsäure, Hydropiperone 58.
 Fittig u. Storrs, E., Isophtalsäure 59.
 Fitz, A., Traubenkernöl 442. 910.
 Flawitzky, Berechnung der möglichen Alkohole 560.
 Fleischer, A., Isomere Modification des Schwefelcyankaliums 190.
 Follenius, O. u. Tuchschnidt, C., Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Alkohol 583.
 Ford, A., Färben v. Kautschuk (Pat.) 535.
 Franchimont, A. u. Zinke, Th., Hexylalkohol aus Herakleumöl 822.
 Frankland, Entwicklung von Organismen in Brunnenwässern 169.
 Friedburg, L. H. u. Hübner, H., Brombenzoesäuren 55.
 Friedländer, S., Einw. v. Natriumamalgam auf Oxaläther 210.
 Friswell, R. J., Neues Thalliumdoppelsalz 529.
 Fry, R., Darst. v. Dünger (Pat.) 622.
 Fyfe, D. A., Papierbrei-Bereitung (Pat.) 212.

G.

Gajewsky, Iwanoff u. Pirogoff, Einw. v. Antimonchlorid auf Benzoesäure 410.
 Galletly, J., Paraffin v. hohem Schmelzpunkt 866.
 Galletly, J. u. Ivor, W. Mc., Behandlung von Kohlenwasserstoff und sonstigen Oelen (Pat.) 682.
 Gedge, W. E., Wiedergew. von Zinn (Pat.) 891.
 Gegerfelt, H. v., Ueber den sogen. Glycerinäther 919.
 Gerken, H., Zuckerraffination (Pat.) 892.
 Geromont, Fr., Constitution der Allylverbindungen 548.
 Geuther, A. u. Michaelis, A., Phosphorsäurechlorid 766. Krystallisationsfähigkeit des Phosphorchlorids u. Phosphoroxylbromchlorids 769.

- Gibbe, W., Platinmetalle 280. Sechs- u. zwölffatomige Kobaltverbindungen. 790.
- Gill, C. H., Bestimmung zuckerhaltiger Glucose 283. Verbindungen v. Metallsalzen mit Rohrzucker 417.
- Gillmann, A. W. u. Spencer, S., Schönen von Bier (Pat.) 812.
- Girard, E., Sulcarbo-Pseudotoluidin 985.
- Gladstone, Gegenseitiges Verhältniss von chem. Thätigkeit u. Zeit 282.
- Gladstone u. Tribe, Ein Gesetz d. chem. Dynamik 565. 797.
- Goll, O. F., Nekrolog auf dens. von R. Hofmann 213.
- Gore, G., Fluorsilber 131. Thermoelektrische Wirkung von Metallen und Flüssigkeiten 285.
- Gorup-Besancz, v., zur Abwehr 477. Brenzkatechin, Bestandtheil einer lebenden Pflanze 905.
- Grabowsky, J., Naphtolverbindungen, Phtalein des α -Naphtols 661. 725.
- Graebe, C., Neue Klasse von Alkoholen 34. Ortsbestimmung aromatischer Verbindungen 501.
- Gray, F., Fabrikation von Gas (Pat.) 173.
- Griess, P., Isomere Jodbenzoesäuren 521.
- Grosheing, J. J., Bereitung von Glucose (Pat.) 135.
- Guerrout, A. u. Hübner, H., Schwefelchlorid (SCl_2) 55.
- Gustavson, G., Einw. des Phosphoroxchlorids auf Phosphorsäureanhydrid 853. Einw. v. Phosphoroxchlorid auf Borsäureanhydrid 975.
- Gutzkow, F., Verfahren bei der Scheidung von Gold u. Silber im Grossen 114.
- H.**
- Hackney, W., Reduction von Eisenerzen behufs Darst. von Stahl (Pat.) 684.
- Hagemann, E., Synthese d. Propionsäure 877.
- Haighton, H., Aufbewahrung v. Fleisch (Pat.) 424.
- Hamburg, N. P., Beobachtungen über Carbonsäure 751.
- Hamel, L., Farben für Calicodruckerei (Pat.) 134.
- Harcourt, A. G. V., Reinigung von Gas (Pat.) 621.
- Harding, C., Gährungsmischung (Pat.) 936.
- Haseltine, G., Trennung edler Metalle von Blei u. Zink (Pat.) 422. Ueberziehen von Eisen u. Stahl mit Gold u. Silber (Pat.) 682. Eisen- u. Stahlbereitung (Pat.) 683.
- Hays, J. J., Behandlung v. Kloakenstoffen (Pat.) 619.
- Heisch, Entwicklung v. Organismen in Wassern 171.
- Helbig, W., Kaustisches Natron (Pat.) 173.
- Henderson, J., Reinigung v. Roheisen (Pat.) 424.
- Hennis, S. J., Anstreicher-Farbe (Pat.) 892.
- Henry, L., Aetherarten der mehratomigen Alkohole u. Säuren 101. 598. Einw. von PCl_5 auf Chloralalcoholat 435. Propylenverbindungen 602. Synthese der Oxalursäure 644. Glycerinderivate 701.
- Herring, E., Geschwefelte alkalische Hausenblase (Pat.) 690.
- Hesse, O., Werthbestimmung d. Chinarinden durch Polarisation 692. Alkaloide des Opiums 693. Zur Kenntniss der Chinarinden 818.
- Hiley, Gew. des Farbstoffs aus dem Krapp (Pat.) 893.
- Hill, H.; C. Rawson; P. Ovenden; J. Wylde; W. Mc. Cree, Behndl. v. Kloakenstoffen (Pat.) 813.
- Hille, F., Desinfection von Kloakenstoffen (Pat.) 811.
- Hinde, T. C., Eisen- und Stahl-Fabrication (Pat.) 811.

- Hlasiwetz, Umbelliferon 550.
- Hofmann, A. W., Reindarstellung d. Benzols 162. Reindarstellung von Phosphorwasserstoff und Zersetzung dess. durch den elekt. Strom (Vorlesungsvers.) 200. Substitution der Alkoholradicale für den Wasserstoff in Phosphorwasserstoff 205. Vorlesungsversuche (Eudiometer mit beweglichen Funkendrähten. Volumverdoppelung der Kohlensäure bei ihrem Uebergang in CO, durch Aufnahme von O) 243. Isodicyansaureaether 246. Biuret und verwandte Verbindungen 262. Einw. von PH₃ auf die Jodide des Methyls und Aethyls 372. Aethyl- und Diaethylphosphin 430. Methyl- und Dimethyl-Phosphin 605. Darst. d. Aethylenbasen im Grossen 666.
- Hofmann, A. W. u. Martius, C. A., Methylierung der Phenylgruppe im Anilin 742.
- Hofmann, R., Necrolog auf O. F. Goll 213.
- Holland, P., Anilin-Violet (Pat.) 856.
- Honigmann, M., Kohlensaures Natron (Pat.) 133.
- Hopes, T., Schmiercomposition (Pat.) 813.
- Hoppe-Seyler, Bildung von Brenzcatechin, aus Kohlehydraten 15. Bildung von Milchsäure aus Zucker ohne Gährung 346. Methode der Futterstoff-Untersuchung 810. Ferment aus Bierhefe 810.
- Horstmann, A., Theorie der Dissociation 635. Anwendung der mech. Wärmetheorie auf chem. Erscheinungen 847.
- Howard, D., Neues Alkaloid aus der Chinarinde 130.
- Howell, H. F., Petroleumdestillation 362.
- Hoyle, J., Metall für Zapfenlager (Pat.) 535.
- Hübner, H., Ortsbestimmung arom. Verbindungen 611.
- Hübner, H. u. Alsborg, P., Werthigkeit der Wasserstoffatome im Benzol 55.
- u. Friedburg, L. H., Brombenzoesäuren 55.
- u. Guerout, A., Schwefelchlorid (S Cl₂) 55.
- u. Lennep, Rütters van, Bromsulfobenzoesaure Salze 56. Thihydrobenzoesäuren 56.
- u. Müller, C., Dichlorhydrin 55. 680.
- u. Müller, Fr., Bromtoluolsulfosäuren 56. Chloracetyl mit P Cl₅ behandelt 57.
- u. Post, Jul., Bromtoluolsulfosäuren 56. Bromtoluolsulfohydrate 57.
- u. Terry, N. M., α -Sulfoluol 680.
- u. Upmann, J., Thihydrobenzoesäuren 56.
- u. Wallach, O., Krystallisirtes Bromtoluol. Paratoluidin 56.
- Hunter, J., Absorption von Gasen durch Holzkohle unter Druck 281.
- Huppert, H., Verhalten der Monochloressigsäure gegen Methylguanidin und ähnl. Verbindungen 879.
- Huppert u. Dogiel, J., Biuret 475.
- Hurter, F., Durch Einw. von O auf HCl freigemachte Wärme 199.
- Husson, J. R.; E. D. Mac Crachen; H. J. Newton; H. B. Kirkland, Darstellung von Gcs (Pat.) 287.
- I.
- Irrino, R., Darstell. von Phosphaten (Pat.) 853.
- Ivor, W. Mc. u. Galletly, J., Behandlung von Kohlenwasserstoff und sonstigen Oelen (Pat.) 682.
- J.
- Jackson, D., Schwefelsäure-Fabrication (Pat.) 937.
- Jacobsen, O., Chlorsubstitutionsproducte des Aethers 216.

- Jacobsen, O. u. Emmerling, A., Synthetische Untersuchungen über die Harnsäuregruppe 947.
- Jannasch, P., Duroi 57.
- Jannasch, P. u. Fittig, E., Duroi 57.
- Jermolajeff, Aethyl-dimethylcarbinol; Amylen 560.
- Johnson, J. H., Darstell. v. Säuren und alkalischen Salzen (Pat.) 620. Bleichen von Schaf- und Baumwolle (Pat.) 685. Aufbewahrung von Fleisch (Pat.) 812. Eisen- u. Stahlbereitung (Pat.) 894.
- K.**
- Kachler, J., Ueber das blaue Chamillenöl 36. Verbindungen aus der Kamphergruppe 380.
- Kämmerer, H., Anwendung d. Broms statt des Chlors zu analytischen Zwecken 218. Organische Schwefelsäure-derivate 219.
- Kagenbusch, P., Abscheidung von Metallen aus deren Silikaten (Pat.) 685.
- Kekulé, A., Vorlauf d. Spiritusfabrikation 718.
- Kell, R., Destillation von Petroleum (Pat.) 135.
- Kent, E. R., Aufbewahrung thierischer und vegetabilischer Substanzen (Pat.) 136.
- Kenyon, H. u. Swindells, J., Fabrik. von Säuren (Pat.) 854.
- Kessler, K., Bestimmung des Phosphors im Roheisen, Stahl und Stabeisen II.
- Kirkland, H. B.; E. D. Mac Cra-chen; H. S. Newton; J. R. Husson, Darstellung von Gas (Pat.) 287.
- Kirkland, C. E., Behandlung von Cloakenstoffen (Pat.) 533.
- Kirpitschhoff, Titrimngsmethode von Kupfer 410.
- Klemm, H. u. C., Lederbereitung für Maschinenriemen (Pat.) 132.
- Koelle, R., Dimethyl- u. Diäthylprotocatechusäure 634.
- Koenigs, E., Behandlung v. Pyriten (Pat.) 893.
- Koninck, L. de u. Marquart, P., Berichtigung über „Bryonicin“ 921.
- Kopp, E., Paraphenolsulfosäure 977. Neue Bildungsweise der Sulfanilsäure 978.
- Krämer, G. u. Pinner, A., Vorlauf des Spiritus 787.
- Krall, W. u. Claus, Ad., Einw. v. Chlorschwefel auf Anilin bei Gegenwart von CS₂ 99.
- Kraut, Nekrolog auf G. Städeler 425.
- Kriwaksin, Oxydation des Aethylenchlorhydrins 562. Einw. v. Cl auf Aceton 563.
- Krok, J. M., Luteo- u. Roseo-Kobaltverbindungen 711.
- Kryloff, Bestimmungsart der Fette 290.
- Kuhlberg, A. u. Beilstein, F., Nitroorthotolidin 289. Nitronaphthalidin, Nitronaphthalin 479. Dichlorbenzoesäure aus Metachlorbenzoesäure 560.
- Kurbatoff, Oliven 289.
- L.**
- Ladenburg, A., Zinntriaethylphenyl 17. Reactionen des Stanntriaethyls 19. Bemerkungen zu der Abhandl. „Ueber die Destillationsproducte eines Gemenges von buttersaurem und essigsäurem Kalk“ v. F. Grimm 347. Reducionsproducte und Derivate des Kieselsäureäthers 762. Silicoheptylreihe 901.
- Lake, W. R., Natron- u. Kaligewinnung (Pat.) 422. Kautschuk-Email für metallische Oberflächen (Patent) 535. Behandlung von Garancin (Pat.) 812. Photographiren auf Glas (Pat.) 938.
- Landolt, H., Bromwasser als Reagens auf Phenol und verwandte Körper 770.

- Lane, T. u. Porter, R., Gasfabrication (Pat.) 855.
- Larkin, H., Darst. von Chlor (Pat.) 688. Eisen- u. Stahlbereitung (Pat.) 684.
- Larkin, H. u. Withe, W., Darstell. von Kalium und Natrium (Pat.) 854.
- Latschinoff u. Engelhardt, Derivate des Diphenyls 561. Thymol ebend.
- Lee, J. A. u. Sweetapple, Papierfabrikation (Patent) 683.
- Lee, R. H., Atomgewichtsbestimmung v. Ko u. Ni 789.
- Leffler, C. J. L., Darstell. v. Spiegeleisen (Pat.) 892.
- Lenep, Rötters van u. Hübner, H., Bromtoluolsulfosaure Salze; Thihydrobenzoesäuren 56.
- Levison, W. G., Fällung von Zinn, Cadmium, Cobalt, Nickel, Mangan, Baryum, Strontium, Magnesium durch Oxalsäure und Alkohol 279.
- Lewitzky, Vortheilhafteste Form der Phosphorsäure zur Aufnahme in die Pflanzen 935.
- Lex, Reaction auf Ammoniak 809.
- Lieben, Ad., Verbindungen v. Valeral mit kohlen. Kali; Veränderung des reinen Aethers 758.
- Lieben u. Rossi, Synthese des Methylalkohols 416. Normale Butylverbindungen; isomere Capronsäure 757.
- Liebermann, C., Nebenproduct bei der Alizarinfabrikation 108. Bemerkung zur Abhandlung von Böttger u. Petersen „über einige Stickstoffverbindungen des Antrachinons.“ 230. 779. Aconsäure 805.
- Liebermann, C. u. Chojnacki, C., Einw. der Schwefelsäure auf Opian-säure 194.
- Liebermann, C. u. W. A. v. Dorp, Cochenillefarbstoffe 655.
- Liernur, Canalisationssystem 165.
- Limpricht, Bromadipinsäure aus Hydromuconsäure; Mucons. 805.
- Limpricht u. Schwanert, Benzoin 335. Tolanverbindungen 379. Toluylen-Alkohole 804.
- Lippold, Figuren auf erstarrten Wachs-tafeln 808.
- Liversidge, A., Bestimmung v. Fluor 887.
- Ljubawin, Einw. v. NH_3 auf Valerianaldehyd 976.
- Lonatschefsky, Krystallinisches Kamphen aus Terpentinöl - Monochlorhydrat 934.
- Lorberg, W., Seife (Pat.) 855.
- Losanitsch, Sima M., Vierfach nitrirtes Diphenyl 404.
- Louguinine, Einw. v. Natrium auf die isomeren Bromtoluole 514.
- Lowry, D. H., Fabrikation von Schwefelsäure (Pat) 361.
- Ludwig, E., Amidonaphtochinon 970.
- Ludwig, H., Dichtigkeit der Elemente, verglichen mit den Dichtigkeiten ihrer Oxyde 538.
- Lwow, Tetramethylformen 479.

M.

- Macintosh, J. A., Destillation von Oelen (Pat.) 172.
- Marchisis, C. E. u. Stevens, E., Anstreichöl (Pat.) 424.
- Mariotti, Aufbewahrung von Fleisch (Pat.) 812.
- Markownikoff, Pseudeheptylen, Pseudeheptylalkohol, Oxydation des Dichlorhydrins 562. Molekular-Verbindungen 930.
- Marquart, P. u. de Koninck, L., Berichtigung über „Bryoncin“ 921.
- Marriott, W., Eisensalze (Pat.) 211.
- Martius, C. A. u. Hofmann, A. W., Methylierung der Phenylgruppe im Anilin 742.
- Maskelyne, Dufrenite 831. Vorkommen von Dioptas 882.
- Mason, J. u. Parkes, A., Stahlfabrikation (Pat.) 287. Darst. v. Mangan u. Manganlegirungen (Pat.) 534.

- Matthews, H. u. Bannher, J., Gasfabrikation (Pat.) 892.
- Maximos, N. C., Dürren von Malz (Pat.) 212.
- Mayer, E. L., Einw. v. Zinkchlorid, salpetr. Säure, Chlorkalk und HCl auf Morphin, von Zinkchlorid auf Papaverin 121.
- M'Cree, M.; C. Rawson; P. Oven-den; J. Wyld; H. Hill, Behandl. von Kloakenstoffen (Pat.) 813.
- Medlock, H., Abscheider für Fett, Oel u. s. w. (Pat.) 135.
- Mees, B. A., Avagadro'sche Gesetz 196. 842.
- Meliss, E., Zirkonium 57.
- Mendelejeff, D., Zur Frage über d. System d. Elemente 348. Krystallwasser und Hydratwasser; spezifische Volum d. Verbindungen 931.
- Menschutkin, Succinamide 559.
- Mercadante, M., Aconitsäure aus Citronensäure 756.
- Merril, R. S., Lichterzeugung mit schweren Kohlenwasserstoffen (Pat.) 132.
- Merz, V. u. Coray, B., Darst. von Azobenzol aus Nitrobenzol 981.
- Merz, V. u. Weith, W., Thioanilin u. Thiotoluidin 384. Pentachlorphenol 981.
- Mewburn, J. C., Darst. von Zucker u. Weingeist aus Lichenmoos 811.
- Meyer, Arth. H., Betain der Phosphorreihe 734.
- Meyer, Lothar, Hypothese Arogadro's 25. Isomorphismus d. Natronsalpeters mit Kalkspath 53.
- Meyer, Victor, Constitution d. Crotonsäure 807. Versuche zur Darst. von Phtalsäure aus Salicyls. 808.
- Meyer u. Ador, Sulfanils. 5. Ueberführung der Brombenzoes. in Isoph-tals. 259.
- Meyer u. Ascher, M., Zur Geschichte d. Benzolsulfosäure 323.
- Meyer u. Dulk, L., Ueber Chloral 963.
- Meyer u. Stüber, O., Substitution arom. Amine 956. Einw. des Salpetrigsäure-Aethers auf Benzamid 962.
- Michaelis, A., Phosphorsulfobromid 777.
- Michaelis, A. u. Geuther, A., Phosphorsäurechlorid 766. Krystallisationsfähigkeit des Phosphoroxychlorids u. Phosphoroxybromchlorids 769.
- Mills, Nitrierung v. Chloroform 866.
- Miserski, K., Einw. v. Jodwasserstoffsäure auf Hydrophthalsäure 558.
- Mohr, Fr., Mathematische Begründung des Arogadro'schen Gesetzes 78. Ungleichmässige Leitungsfähigkeit der Gase für Wärme 85. Beziehung der chem. Beschaffenheit zu der lichtbrechenden Kraft der Gase 149. Optischer Beweis über die Natur des Hydratwassers 156. Das Dulong-Petit'sche Gesetz bei Gasen 234. Absolute Grösse der chem. Bewegung (Affinität) 237. Metallische Natur des Wasserstoffs 239. Wärmerwirkungen des Wassers bei Lösungen 314. Gegenbemerkung zu der Mittheilung des Hrn. Clausius (IV, 269) 485. Ableitung des Verhältnisses der Wärme der Gase bei constantem Druck und Volum aus der mechan. Wärmetheorie 490. Lehre vom Molecül 491.
- Mollins, J. de, Eisensäure 626.
- Monroe, C. E., Filtra aus porösem Thon 279. Verbesserung der Rose'schen Methode der Phosphorsäure-Bestimmung 280.
- Moore, G. E., Elektrolyse der substituirten Abkömmlinge der Essigsäure 519.
- Morfit, C., eine verbesserte Legirung (Pat.) 361. Bereitung von Dünger (Pat.) 422. Behandl. von Phosphaten (Pat.) 937.
- Muck, F., neue Bildungsweise der Tri-thionsäure 446.
- Müller, Alex., Verbrennungsöfen für organische Analyse I. Farbencon-

- stanz und Intensität des Wolkenlichts für die Chrometrie 105.
- Müller, C. u. Hübner, H., Dichlorhydrin 55. 680.
- Müller, Fr. u. Hübner, H., Bromtoluolsulfosäuren 56. Chloracetyl mit PCl_5 behandelt 57.
- Müller, O., Sulfanilsäure 978. Synthese der Mandelsäure 980.
- Münder, G. u. Tollens, B., Epichlorhydrin u. Dichlorhydrin 681.
- Muir, M. P., Antimonerz 862.
- Murdoch, H. H., Kühlapparat (Pat.) 937.
- N.**
- Nachapetian u. Prjanitschnikow, Dimethylpseudopropylcarbinol u. Triäthylcarbinol 478. 560.
- Nagel, E. D., Ueberziehen mit Nickel und Kobalt (Pat.) 813.
- Naumann, Alex., Avogadro'sche Gesetz 22. 270. Zeitdauer der Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper 646. Berechnung der Zersetzungswärme nach der Formel der mech. Wärmetheorie 760. Dissociationsspannungen des carbamins. Ammoniak 779. 815.
- Noncki, M., Untersuchungen über die Harnsäuregruppe 722.
- Newton, E., Bereitung von Hopfenextract (Pat.) 621.
- Newton, H. J.; E. D. Mac Crachen; H. B. Kirkland; J. R. Huston, Darstellung von Gas (Pat.) 287.
- Newton, W. E., Salzgewinnung (Pat.) 535. Pyrometer (Pat.) 536.
- Niel, A. Mac, Darstellung von Ammoniaksalzen aus ammoniakalischen Gewässern (Pat.) 424.
- Niel, und W. Wheaton, Reinigung des in Gaswerken benutzten Eisenoxyds (Pat.) 534.
- Nilsson, L. F., Sulfide des Arsens 989.
- Noeller, Flüssigkeit bei der Zinnsalzbereitung gebildet 808.
- Nordenskiöld, A., Meteoreisen in Grönland 987.
- Nordström, Doppelsalze des Quecksilberrhodanids 989.
- Normandy, A. L., Kühlapparat (Patent) 938.
- O.**
- Odling, Natürliches System der Elemente 132. 484. Phlogiston-Theorie 421.
- Oppenheim, A., Beobachtungen in der Allylgruppe 669.
- Ott, A., Wiedergewinnung von Zinn (Pat.) 894.
- Ovenden, P.; C. Rawson; J. Wyld; W. Mc Cree; H. Hill, Behandlung von Kloakenstoff. (Pat.) 813.
- P.**
- Pacinotti, Fossile Austern als mineralischer Dünger 416.
- Palmeri, schwefelsaures Zink vom Vesuv 756.
- Parker, J. F. und Sutherland, E., Schmelzen von Eisen und Stahl (Patent) 286.
- Parkes, A. und Mason, J., Stahlfabrikation (Pat.) 287. Darstellung von Mangan und Manganlegierungen (Pat.) 534.
- Parnall, E. A., Sodafabrikation (Patent) 361.
- Paterson, J., Papierbrei (Pat.) 938.
- Perkin, Cumarin-Abkömmlinge 65. Digeriren von Brom mit Essigsäureanhydrid 283. Anthraflavinsäure 887.
- Petersen, Th., Constitution des Alizarins und Naphtazarins 301.
- Petersen, Th. und Böttger, R., Stickstoffverbindungen des Anthrachinons 226. Notiz über künstliches Alizarin 778.
- Petrieff, Azoverbindungen aus festem und flüssigem Nitrotoluol 934.
- Pfaundler, L., Energiedifferenz des phosphorsauren Natrons bei verschiedenem Krystallwassergehalt 773.
- Phalp, O., Anstrich für Schiffböden (Pat.) 855.

- Phillips, G., Entfärben von Syrup (Patent) 286.
- Phipson, Regiansäure 798.
- Piesse und Wright, Oxydation des Portugalöls 860.
- Pinkney, R., Darstellung von Anilinfarben (Pat.) 172.
- Pinner, A., Darstellung von Acetochloral aus Aldehyd 256. Verbindung von Aldehyd und Sulfaldehyd 257.
- Pinner und Krämer, G., Vorlauf des Spiritus 787.
- Pirogoff und Iwanoff Gajewsky, Einwirkung von Antimonchlorid auf Benzoësäure 410.
- Pollacci, E., Mangan als wesentlicher Bestandtheil des Organismus 415.
- Ponomareff und Wislicenus, Einwirkung von Silber- und Kupferstaub auf Acetyljodür 525.
- Popoff, A., Oxydation der Ketone 720.
- Popp, O., Harn ägyptischer Fledermäuse 57. Nilwasser 57. Borsäurefumarolen von Toscana 58. Erglügen phosphorsaurer Magnesia; Titration von Eisenchlorid mit Natriumhyposulfit; Harnstoff in Ochsen- und Schweinegalle; Natriumhyposulfit und saures chromsaures Kali; neue Zuckerart (Synanthrose) 58.
- Porter, R. und Lane, T., Glasfabrikation (Pat.) 855.
- Post, J. und Hübner, H., Bromtoluolsulfosäuren und Bromtoluolsulfhydrate 56.
- Pout, H., Ueberzug für Holz etc. (Patent) 893.
- Pratesi, L., Amidobenzolsulfosäure 970.
- Preyer, W., Quantitative Spectralanalyse 404.
- Prjanitschnikow u. Nachapetian, Dimethylpseudopropylcarbinol u. Triäthylcarbinol 478. 560.
- R.**
- Rabbit, B. T., Glyceringewinnung (Patent) 134.
- Rammelsberg, C., wasserhaltiger kohlenaurer Kalk 569. Blei- und Silberhüttenprocesse 834. Zusammensetzung der tantal- und niobhaltigen Mineralien 874.
- Rawson, C.; P. Ovenden; J. Wyld; W. Mc Cree; H. Hill, Behandlung von Cloakenstoff (Pat.) 813.
- Read, W. T., Reinigung von Bier (Patent) 682.
- Reece, R., Gefrier-Vorrichtung (Patent) 425.
- Reim, Fr., Hämatoxylin 329.
- Remsen, J. und Fittig, R., Piperonylalkohol, isomere Hydropiperone 58.
- Reverdin, F., Unters. von künstlichem Alizarin 978.
- Reynolds, J. E., Neue Gruppe von Colloid-Körpern 483. Einwirkung von Aldehyd auf Harnstoffe 800.
- Richter, O., Glycolalkohol; Typo-Nucleus-Theorie 858.
- Richter, V. v., Einwirkung des Cyankaliums auf Bromnitrobenzol 21. Constitution der Benzolderivate 459. 553.
- Ridley, J. C., Eisen- und Stahl-Fabrikation (Pat.) 855.
- Rieth, Dampfdichtest. des Kaliums; Gasregulator 807.
- Rimmel, E. und Carteron, J. A., Gewebe unentzündbar zu machen (Patent) 854.
- Rinne, A. und Tollens, B., Allylchlorür mit Cyankalium behandelt 59. Reindarstellung von Allylcyanür und Oxydation von Allylalkohol 661.
- Roscoe, Anwendung des Spectralapparats bei der Bereitung von Stahl nach Bessemer 419.
- Rose, G., Isomorphie von Kalkspath und salpetersaurem Natron 104. Vorkommen von Diamanten im Ural 903.
- Rose, H., Bromsulfomesitylsäure 59.
- Rossi und Lieben, Synthese des Methylalkohols 416. Normale Butylverbindungen; isomere Capronsäuren 757.

- Rother, P., Acetnaphthalid und Deriv. dess. 850.
- Rowan, T., Farbstoffe (Pat.) 856. Gewinnung des Schwefels aus Alkalirückständen (Pat.) 893. Stahlbereitung (Pat.) 938.
- Rudnew, Dinitroanilin, Dinitroacetanilid 409.
- S.**
- Sabanejeff, Einwirkung von Wasser auf Antimonchlorür 408. Untersuchungen künstlichen Bodens 934.
- Sachsse, R., Suckstoffhaltige Verbindungen des Milchzuckers 834.
- Sadtler, S. P., Iridiumäthylenverbindungen 681.
- Sajohelyi, F. und Ballo, M., Festwerdenniedrigsiedender Verbindungen 160.
- Salkowsky, H., Constitution der Chrysanissäure 222. 652. Bildung der Chrysaniss. und ihr Isomeres der Meta-Reihe 870. Directe Bildung arom. Amidoderivate 873.
- Sarnow, Monochlorerotonsäure 731.
- Schaeffer, L., Bromal und Nebenproducte der Bromalfabrikation 366.
- Scharr, J., Flüssige Seife (Pat.) 892.
- Schiff, H., Natur und Constitution der Gerbsäure 231. Constitution des Aesculins 472. Quantitative Bestimmung von Farbstoffen mittelst des Spectroscops 474. Anilide sogenannter Kohlenhydrate 908. Gerbsäure und Derivate derselben 967.
- Schorlemmer, C., Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe 395 Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe 564.
- Schorlemmer, C. und Dale, R. S., Aurin 574. 971.
- Schrader, Desinfection 808.
- Schrauf, A., Blei-Molybdän-Vanadate 592.
- Schreder, J., Oxypikrinsäure (Styphninsäure) 161.
- Schreiner, Ph., Melolonthin 763.
- Schroeder, A., Untersuchungen über den Valeraldehyd 400. 468.
- Schultz-Sellack, C., Basicität von Uranoxyd, Molybdänsäure, Borsäure, salpetriger Säure 12. Verbindungen des Schwefelsäureanhydrids 109. Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze und Zusammenhang von optischer und chemischer Lichtabsorption 210. Chemische und mechanische Veränderung der Silberhaloidsalze durch Licht 343.
- Schulze, Fr., Einwirkung von Schwefel auf Benzol 33. Oxydation des Kohlenstoffs zu Mellithsäure 801. 806. Verfahren den CO₂ Gehalt der Atmosphäre zu bestimmen 803. Anwendung gelatinirender Flüssigkeiten als Lösungen um vollkommene Krystalle zu ziehen 802. Bestimmung von NO₂H in Brunnenwasser 802.
- Schunk, Anthraflavinsäure 359.
- Schwannert und Limpriicht, Benzoin 335. Tolanverbindungen 379. 804.
- Senhofer, C. u. Barth, L., Disulfou. Dioxy-Benzoes. 631.
- Sestini, F., Propionamid und Propionanilid 414. Absorptionsvermögen des rothen Phosphors 756.
- Sharples, S. P., Fälln und Filtriren von Schwefelantimon 279.
- Sherman, J. E., Behandlung von Eisen und Stahl (Pat.) 287.
- Shorvin, P. und Staunton, J. M., Behandlung von Cloakenstoff (Patent) 890.
- Siemens, C. W., Reduction von Eisenerzen behufs Darstellung von Stahl (Pat.) 684. Gussstahl (Pat.) 890.
- Siemssen, G., Pyrometer (Pat.) 936.
- Silva und Crafts, Einwirkung von Br, Cl auf Triäthylphosphinoxyd 864.
- Simon, Th. und Wibel, F., Fleischmilchsäure im Harn eines Trichinosen 139.
- Sintenis, Fr., Benzyläther 697.
- Sloper, B. G. und Washer, F. J. J., Behandlung von Kloakenstoffen (Patent) 856.
- Smith, R. F., Gewinnung metallischen Antimons (Pat.) 855.

- Smith, T. J., Gewinnung von Chlor (Pat.) 891. Nitrification von Ammoniak (Pat.) 891.
- Smith, W., Holzdestillation 888. Isodinahtol 888.
- Smyth, J., Verbesserung in der Chlorometrie 799.
- Snelus, G. J., Natur der Gase der Bessemer-Flamme 889.
- Sommaruga, E. v., Naphtylpurpursäure und ihre Derivate 94.
- Sonstadt, E., Essigsäure, Kali und Natron (Pat.) 854.
- Sorokin, Chlorjodpropylen; Einw. von Silberoxyd auf $C_3H_4 \cdot 2HI$ 562.
- Southby, E. S., Destillation von Mineralölen (Pat.) 362.
- Spence, P., Darstellung von Alaun (Pat.) 133. Darstellung von Schwefelsäure (Pat.) 619. Darstellung von cyans. Kali und Berlinerblau (Patent) 685.
- Spence, J. B., Alaunbereitung (Patent) 423. Düngerbereitung (Pat.) 620.
- Spencer, S. und Gillmann, A. W., Schönen von Bier (Pat.) 812.
- Sprengel, H., Gefahrlose Explosivkörper (Pat.) 936.
- Stanford, E. C. C., Binden organ. Stickstoffs durch Holzkohle 799.
- Staunton, J. M. und Shervin, P., Behandlung von Cloakenstoff (Patent) 890.
- Stenhouse, Nitroocin 358. Chlor- und Amidoderivate des Orcins 629.
- Stetefeldt, C., Chlorirung von Erzen (Pat.) 172.
- Stevens, E. und Marchisis, G. E., Anstrichöl (Pat.) 424.
- Stingl, Joh., Gesteinanalysen 454.
- Stoper, R. S., Behandlung von Cloakenstoffen (Pat.) 133.
- Storrs, E. und Fittig, R., Isophthal-säure 59.
- Strecker, Ad., Verhalten einiger Diazo-verbindungen gegen schweflige Säure Alkalien 784. Neue Base aus Strychnin 821.
- Stüber, O., Tribromanilin 961.
- Stüber, O. und Meyer, V., Substitution arom. Amine 956. Einwirkung von Salpetersäure-Aether auf Benzamid 962.
- Sutherland, E. und Parker, J. F., Schmelzen von Eisen und Stahl (Patent) 286.
- Svensson, N., Sulfite des Kupfers und Silbers 713.
- Sweetapple u. Lee, J. A., Papierfabrikation (Patent) 683.
- Swindells, J. und Kenyon, H., Fabrikation von Säuren (Pat.) 854.

T.

- Talbutt, J. H., Trennung von Zinnoxyd und Wolframsäure 279. Fällung von Zink und Mangan durch Schwefelammonium 279.
- Tawildarow, Pseudotoluylsäure 410.
- Terry, N. M. und Hübner, H., Sulfotoluol 680.
- Thompson, W., Zeitige Zustand der Naturwissenschaft 792.
- Thomson, Jul., Avogadro'sche Gesetz 183. Neutralisationswärme der im Wasser löslichen organischen und unorganischen Basen 308. Wärmeentwicklung der Neutralisation 586. Ungenauigkeit der von Favre und Silbermann mittelst der Quecksilbercalorimeter gemachten thermochem. Bestimmungen 591. Erwiderungen 595. Irrthümer in der Abhandlung „Mesure de propriétés explosives du Chlorure d'azote, par M. M. H. Sainte-Claire Deville et P. Hautefeuille“ 922. Affinität des Wasserstoffs zum Chlor, Sauerstoff und Stickstoff 941.
- Thomson, G., Behandlung von Manganerzen (Pat.) 134.
- Thorpe, Reduction von Trichlorphosphoryl 861. Schwefelchlorphosphor 361.
- Thorpe und Dalziel, J., Dichlorschwefel 861.
- Tichborne, C., Dissociation 863.

- Toepler, P., Waschen der Wolle (Patent) 584.
- Tollens, B., Einwirkung von KOH auf Allylkohol 682.
- Tollens, B., Allylverbindungen 60. Allylkohol mit H in st. n. 60. Acrylsäure aus Allylkohol. Constitution des Allylkohols und der Crotons. 806.
- Tollens und Caspary, Einwirkung von NH_3 auf C_2Cl_2 810.
- Tollens und Henninger, A., Darstellung von Allylkohol 59.
- Tollens und Münder, G., Epichlorhydrin und Dichlorhydrin 681.
- Tollens und Minne, A., Allylchlorür mit CNK behand. 59. Reindarstellung von Allylcyanür, Oxydation von Allylkohol 681.
- Townsend, J., Behandlung thonerdhaltiger Phosphate (Pat.) 937.
- Tribe and Gladstone. Ein Gesetz der chemischen Dynamik 565. 797.
- Tripler, A. B., Holzpräservation (Patent) 288.
- Tscherbatschoff, Verhalten von Salhydraten in Lösungen 935.
- Tuchschmid, Nitroproducte des Anthracens 61. Bestimmung von Natriumhydrat neben Natriumcarbonat 625. Nitrophenolsulfos. 977.
- Tuchschmid, C. und Follenius, O., Löslichkeit des CS_2 in Alkohol 583.
- Tüngel, E. und Wibel, F., Bildung des natürlichen Azurit 138.
- U.**
- Upmann, J. u. Hübner, H., Thihydrobenzoesäuren 56.
- Urech, F., Einwirkung von CNK und HCl auf Aceton 526.
- V.**
- Vaughan, E. P. H., Verhinderung von Kesselsteinbildung (Pat.) 814.
- Vierordt, K., Anwendung des Spectralapparats zur quantitativen Bestimmung von Farbstoffen 327. 457. 519.
- Voelcker, Ueber die durch Drainage verloren gehenden Nährstoffe der Pflanze 480.
- Vogel, A., Wirkung verdünnter Schwefelsäure auf Amylon (Vorlesungsversuch) 140. Zersetzung des Ferridcyan-Kaliums durch Sonnenlicht 164.
- Vogel, H., Lichtempfindlichkeit des rothen Blutlaugensalzes 90. Ueber das unsichtbare photographische Bild 825.
- W.**
- Wallach, O., Einwirkung von Anilin auf Chloral 668.
- Wallach, O. und Hübner, H., KrySTALLISIRTES Bromtoluol; Paratoluidin 56.
- Wanklyn, Constitution der Salze 889.
- Warren, T. T. P. B., Behandlung von Kautschuk (Pat.) 892.
- Wartha, V., Vorlesungsversuche 91. Bemerkungen zu Ballo's angeblichem Schwefelkohlenstoffhydrat 180. Lösungsmittel für Indigblau 334. Theorie der Türkischrothfärberei 528. Methode kleine Mengen S im Gas nachzuweisen 529.
- Washer, F. J. J. und Sloper, B. G., Behandlung von Kloakenstoffen (Patent) 856.
- Weith, Nichtexistenz des blausauren Strychnins 527.
- Weith, W. und Merz, V., Thioanilin u. Thiokoluidin 384. Pentachlorphenol 981.
- Weselsky, P., Derivate des Resorcins 82. 618.
- Westerton, W., Desinfectionsflüssigkeit (Pat.) 893.
- Weweirne, I. de, Färben mit Indigo (Patent) 133.
- Wheaton, W. und Niel, A. Mc., Reinigung des in Gaswerken benutzten Eisenoxyds (Pat.) 534.
- Wheeler, C. G., Chemie in den Vereinigten Staaten 798.
- Wibel, F., Analyse eines subfossilen Oberschenkels 188. Gold von Vancouver Island 139. Zusammensetzung alter Knochen 803.

- Wibel, F. und Simon, Th., Fleischmilchsäure im Harn eines Trichinosen 139.
- Wibel, F. und Tüngel, E., Bildung des natürlichen Azurit 138.
- Wigg, C., Fabrikation von Schwefelsäure (Pat.) 361.
- Willans, J. G., Bereitung von Spiegeleisen (Pat.) 287.
- Williams, W. M., Verbranntes Eisen und Stahl 357.
- Williamson, Constitution des Benzols 532.
- Wislicenus, Atomgrösse und Werthigkeit des Silbers 63. Constitution der Hydracrylsäure, isomere Milchsäuren 522.
- Wislicenus und Ponomareff, Einwirkung von Silber- und Kupferstaub auf Acetyljodür 522.
- Withe, W., und Larkin, H., Darstellung von Kalium und Na (Patent) 854.
- Woehler, F., Vorlesungsversuch zur Illustration d. Diffusionserscheinungen 10. Pyrosmalit 60.
- Wolkow, A., Einwirkung von Toluolsulfochlorid auf Acetamid, Benzamid, Zimmtsäureamid 290. Benzoylparasultotoluolamid erhitzt 561. 933.
- Woodbury, W. B., Hygrometer und Barometer (Pat.) 936.
- Wreden, Oxycampfersäureanhydrid 290. Kampfersäure 570. 933. 973.
- Wright, Alkaloide. Einwirkung von BrH auf Codein 283. 627. Einw. von IH auf Codein 862.
- Wright und Piesse, Oxydation des Portugalöls 860.
- Wright, J., Asphalt (Pat.) 893.
- Wroblewsky, gebromtes Acetmetatoluid, Brommetatoluidin, Dibromtoluol, Orthobrommetakresol 479. Zwei neue Dibromtoluole 560. 976. Acetdibromtoluidin 976.
- Wylde, J.; C. Rawson; P. Owen; W. Mc. Cree; H. Hill, Behandlung von Kloakenstoffen (Patent) 813.

Z.

- Zaengerle, M., Atomgewichtsregelmässigkeiten 571.
- Zincke, Th., neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe 298. 509. Zur Kenntniss der Ditolye 396. Zwei Modificationen des Benzophenons 576. Benzoinreihe 336.
- Zincke, Th., und Franchinost, A., Hexylalkohol aus Herakleondöl 822.
- Zinin, N., Einwirkung von Zink auf Chlor- und Bromderivate der Kohlenstoffverbindungen 288. Lepiden 973.

Sach-Register.

- A.**
- Acetal, Bildung im Verlauf des Spiritus *A. Kekulé* 718. *G. Krämer* und *A. Pinner* 787.
- Acetamid. Bibromacetamid *L. Schäffer* 369.
- Acetanilid u. s. f. siehe Anilin etc.
- Acetnaphthalid s. Naphtylamin.
- Aceto-chloral siehe Chloral *A. Pinner* 256.
- Aceto-chlorhydrat mit PCl_5 beh. *Colley* 933.
- Aceton. Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloraceton *Lwow* 479. Einwirkung von Quecksilberchlorid auf eine Mischung von Aceton und wässriger KOH *J. E. Reynolds* 483. Einwirkung von CNK und HCl (Diacetoncyanhydrin) *F. Urech* 526. Dichloraceton aus Dichlorhydrin *Markownikow* 562. Aceton durch Einwirkung von Ag_2O auf $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2$ *Sorokin* 562. Einwirkung von Cl auf Aceton *Kriwaksin* 563.
- Acetone s. diese. *C. Graebe* 34. *A. Emmerling* und *C. Engler* 147. Entdeckungsmittel für die Gegenwart von Ketonen in organischen Flüssigkeiten *J. E. Reynolds* 483. Oxydation von Methyl- und Aethylphenylketon *A. Popoff* 720. Siliciumdiaethylketon *A. Ladenburg* 728. 729.
- Acetonsulfosäure Eigenschaften; mit CNK behand. *C. Bender* 517.
- Acetophenon mit Cl behand.; Alkohol aus demselben *C. Graebe* 34. mit H in st. n. behand. *A. Emmerling* u. *C. Engler* 147. gebromte Acetophenone *dies.* 148.
- Acetyl. Acetylchlorid mit PCl_5 beh. *H. Hübner* u. *Fr. Müller* 57. Einwirkung von Silber- u. Kupferstaub auf Acetyljodür *Wislicenus* und *Ponomareff* 525.
- Aconitsäure aus Citronensäure *M. Mercadante* 756.
- Aconsäure Eigenschaften *C. Liebermann* 805.
- Acrylsäure Constitution *B. Tollens* u. *G. Rinne* 681. aus Allylalkohol *B. Tollens* 806.
- Adamellogranit-Glimmer *A. Baltzer* 933.
- Adipinsäure. Eine mit Bibromadipinsäure isomere Säure *E. Ador* 627. Bromadipinsäure (aus Hydromuconsäure) mit Ag_2O behandelt *Limpricht* 805.
- Aesculetin. Triacet- und Trianil-Aesculetin, Constitution, Paraesculetin *H. Schiff* 473.
- Aesculin Constitution *H. Schiff* 472.
- Aether. Bichloraether mit PCl_5 behandelt *Abeljanz* 61. Constitution des Bichloraethers *ders.* 62. Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren *L. Henry* 101. 598. Chlorsubstitutionsproducte des Aethers (Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Pentachlor-Aether) *O. Jacobsen* 215. Umwandlungsproducte des Bichloraethers, Oxychloraether *Abeljanz* 623. 985. Veränderungen des reinen Aethers *Lieben* 758.
- Aethyl. Zinntriaethylphenyl *A. Ladenburg* 17. Reactionen des Stanntriaethyls *ders.* 19. dreifach gechlortes Chloraethoxy-aethyliden *L. Henry* 101. secundärer Aethylbenzolalkohol

- A. Enmerling* und *C. Engler* 147. erstarrtes Jodaethyl *F. Sajóhelyi* und *M. Ballo* 160. Triäthylphosphin-Darstellung *A. W. Hofmann* 206. 376. Jodaethyl mit schwefelsaurem Silber zersetzt *H. Kämmerer* 220. Neutralisationswärme des Äethylamins und Triäthylstibinoxyds *J. Thomsen* 313. Äethylidibenzoin *Limpricht* u. *Schwannert* 335. Monoäethyl- und Diäethylphosphin *A. W. Hofmann* 430. dreifach gechlortes Chloraethyloxy-äethyliden (vierfach gechlorter Äethyläther) *L. Henry* 435. salpetrigsaurer Äethyläther mit alkohol. CNK behandelt *V. v. Richter* 467. Triäthylcarbinol *Prjanitschnikow* und *Nachapetian* 478. 560. Äethylidimethylcarbinol *Jermolajeff* 560. Oxydation von Äethylphenylketon *A. Popoff* 720. Äethylsiliciumverbindungen *A. Ladenburg* 726. 901. Einwirkung von Cl, Br, ClH, BrH auf Triäthylphosphinoxyd *Crafts* und *Silva* 864.
- Äethylen.** Methyläthylenbromür *Fr. Geromont* 549. Oxydation von Äethylchlorhydrin *Kriwakain* 262. Darstellung der Äethylenbasen im Grossen *A. W. Hofmann* 666. Iridiumäthylenverbindungen *S. P. Sadter* 681. Schwefelmethyl-äethyl-ämyl-phenyl-Äethylen *F. Ewerlöf* 716. Phenyl-äethylensulfon *ders.* 717. Einwirkung von Äethylenbromid auf Piperidin *J. W. Brühl* 738.
- Äethyliden.** Chloraethyloxy-äethyliden *L. Henry* 101. 435. Diäethyltrichloraethylidenglycol *V. Meyer* und *L. Dulk* 966.
- Alaun,** Darstellung (Patent) *P. Spence* 133. 423.
- Aldehyd.** Monochloraldehyd *Abeljanz* 62. Oxyaldehyd *ebend.* Aldehydalkoholat *O. Jacobsen* 216. *Abeljanz* 623. Monochloraldehydalkoholat, Constitution des Monochloraldehydhydrats *ebend.* Darstellung von Acetochloral aus Aldehyd *A. Pinner* 256. Verbindung von Aldehyd und Sulfaldehyd *ders.* 257. Dampfdichte des Aldehydammoniaks *A. Schröder* 470. Aldehyd, Met- und Paraldehyd im Vorlauf der Spiritusfabrikation *A. Kekulé* 718. *G. Kramer* und *A. Pinner* 787. Einwirkung von Aldehyd auf Harnstoffe *E. Reynolds* 800. Oxyaldehyd, Einwirkung von NH₃ auf Chloraldehyd *Abeljanz* 985.
- Alkaloide,** siehe diese: 121. 130. 283. 527. 627. 692. 693. 773. 818. 821. 862. Einwirkung von Schwefelsäure auf die natürl. Alkaloide *H. E. Armstrong* 128. Alkaloide aus der Chinchonarinde *D. Howard* 130.
- Alkohol.** Destillation alkoholischer Flüssigkeiten (Patent) *S. F. van Choate* 134. Entdeckung von Holzgeist im Alkohol *J. E. Reynolds* 483. Berechnung der möglichen Alkohole *Flawitzky* 560. Bestimmung des Pct.-Gehalts durch CS₂ *Tuchschmidt* und *Follenius* 583.
- Alizarin.** Nebenproduct bei der Fabrikation *C. Liebermann* 108. Constitution *Th. Petersen* 301. Bildung aus Diamidoanthrachinon *R. Böttger* und *Th. Petersen* 226. 302. 778. *C. Liebermann* 230. 779. Untersuchung des künstlichen Alizarins *F. Reverdin* 978. Darstellung von reinem Alizarin *G. Auerbach* 979.
- Allophansäure.** Diphenylallophansäure—Äethyläther—Methyläther—Ämyläther, geschwefelter Ämyläther *A. W. Hofmann* 247. 248. Einwirkung von NH₃, von Anilin und von Äethylamin auf Allophansäure-Äethyläther *ders.* 264. 265. Allophansäure-Ämyläther *ders.* 267. Beziehung zwischen Urethanen und Allophanaten *ders.* 268. Darstellung von Biuret aus Allophansäure-Äther *ders.* 262. *H. Huppert* und *J. Dogiel* 475.
- Allyl.** Allylchlorür mit CNK in alkoholischer Lösung behand. *A. Rinne* und *B. Tollens* 59. Darstellung von

- Allylkohol aus Glycerin und Oxalsäure *B. Tollens* und *A. Henninger* 59. 60. Allylchlorür, Allylbromür, Allylglycerin, Allylkohol mit Cl u. Br verbunden, Wasserstoffanlagerung an Allylkohol *B. Tollens* 60. Constitution der Allylverbindungen; Einwirkung von BrH auf Allylbromür *Fr. Geromont* 548. Spec. Volumen des Allylkohols *H. L. Buff* 647. Einwirkung von Cl auf Trichlorallyl Jodallylquecksilber, Darstellung des Diallyls *A. Oppenheim* 669. Reindarstellung von Allylcyanür *G. Rinne* u. *B. Tollens* 681. Oxydation von Allylkohol; Einwirkung von KOH auf Allylkohol *dies.* 681 Constitution der Allylverbindungen *ders.* 806.
- Allylin *B. Tollens* 60.
- Aluminium, Verbindung mit Zirkonium *E. Meliss* 57.
- Amidoverbindungen, s. diese. Directe Bildung aromatischer *H. Salkowski* 873. Substitution aromatischer Amine *V. Meyer* und *O. Stüber* 956. Metallamin *C. W. Blomstrand* 40.
- Ammonium. Ueber die Metallammoniak *C. W. Blomstrand* 40. Zersetzung von Schwefelcyanammonium durch salpetrige Säure *Ad. Claus* 145. Constitution d. Ammoniaklösung *J. Thomsen* 311. Darstellung von Ammoniaksalzen aus ammoniakalischen Gaswässern (Patent) *A. Mc. Niel* und *W. Wheaton* 474. Reaction auf NH₃ *Lex* 809. Einwirkung von NH₃ auf C₂Cl₆ *B. Tollens* 810. Nitrification von Ammoniak *T. J. Smith* 891. Gew. von Ammoniaksalzen (Patent) *A. Croll* 893.
- Ampelopsis Hederacea Vorkommen von Brenzkatechin in demselben v. *Gorup-Besanez* 905.
- Amyl, Bildung von Amylurethan, Allophansäure - Amylaether *A. W. Hofmann* 268.
- Amylen, Einwirkung v. Königwasserdämpfen *N. Bunge* 289. aus
- Aethyldimethylcarbinol *Jermolajeff* 560.
- Amylon, Wirkung verdünnter Schwefelsäure auf Amylon (Vorlesungsvers.) *A. Vogel* 140.
- Analyse. Verbrennungsöfen für organische *Alex. Müller* 1. Analyse von Futterstoffen *Hoppe-Seyler* 810.
- Andrewsit *Maskelyne* 881.
- Angelicasäure, Phenylangelicasäure *R. Fittig* und *P. Bieber* 55.
- Anilin, Anilinsulfosäure *E. Ador* und *V. Meyer* 5. Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin bei Gegenwart von CS₂ *Ad. Claus* und *W. Krall* 99. Anilinfarben (Patent) *R. Pinkney* 172. Mit Diphenylcyanat behandelt *A. W. Hofmann* 250. Einwirkung auf Allophansäure-Aethylaether u. auf Biuret *ders.* 265. Thioanilin. *Merz* u. *Weith* 384. Dinitroanilin, Dinitroacetanilid *Rudnew* 409. Propionanilid *F. Sestini* 414. Constitution des Rosanilins *H. Baumhauer* 547. Einwirkung von Anilin auf Chloral und von salzsaurem Anilin auf Chloralhydrat *O. Wallach* 668. Methylierung der Phenylgruppe im Anilin; Dimethylanilin *A. W. Hofmann* und *C. A. Martius* 742. Bromwasser als Reagens auf Anilin *H. Landolt* 772. Mit Milchzucker erhitzt *R. Sachse* 834. *H. Schiff* 908. Anilinviolet (Pat.) *P. Holland* 856. Dibromanilin *V. Meyer* und *O. Stüber* 956. α -Nitroacetanilid *dies.* 961. Tribromanilin *O. Stüber* 961.
- Anissäure, Chrysanissäure aus Nitroanissäure *H. Salkowski* 222. 652. 870. Dinitroanissäure *ders.* 870.
- Anstreichöl (Patent) *G. E. Marchisis* und *E. Stevens* 424. *O. Phalp* 855. *Hennis* 892.
- Anthracen. Nitroanthracen mit Zink und KHO gekocht; Azoxyanthracen *Tuchschnid* 61.
- Anthrachinon. Stickstoffverbindungen d. Anthrachinon (Dinitroanthrachinon, Diamidoanthrachinon, Dinitrosoami-

- doanthrachinon etc. Farbstoff aus Dinitroanthrachinon und Schwefelsäure) *R. Böttger* und *Th. Petersen* 226. 302. 778. *C. Liebermann* 230. 779.
- Anthraconsäure = Mellithsäure 801. 806.
- Anthraflavinsäure *Schunk* 359. *W. H. Perkin* 887.
- Antimon, schwefelsaures *C. Schultz-Sellack* 12. Schwefelsaures Antimonoxyd - Schwefelsäureanhydrid *ders.* 112. Schwefelantimon in kochender Lösung durch SH_2 gefällt *S. P. Schaefer* 279. Einwirkung von Wasser auf Antimonchlorür (Antimonoxychloride) *Sabanejeff* 408. Einwirkung von Antimonchlorid auf Benzoes. *J. Gajewsky* und *Pirogoff* 410. Gewinnung von metall. Antimon (Patent) *R. F. Smith* 855. neues Antimonerz *M. P. Muir* 862.
- Apomorphin aus Morphin mit Chlorzink *E. L. Mayer* 122.
- Arachinsäure aus *Erucas*. *A. Fitz* 916.
- Arsen. Schwefelsaures Arsenigsäure-Schwefelsäureanhydrid *C. Schultz-Sellack* 112. Untersuchung über die Sulfide des Arsens *L. F. Nilsson* 989.
- Asphalt (Patent) *J. Wright* 893
- Atmosphäre. Verfahren den CO_2 -Gehalt der Atmosphäre zu bestimmen. *Schulze* 803.
- Atom. Atomgewichtsregelmässigkeiten *M. Zaengerle* 571.
- Aurin *Dale*, *R.* und *C. Schorlemmer* 574. 971. *A. Baeyer* 660.
- Avogadro. Ueber das Avogadro'sche Gesetz *Al. Naumann* 22. *Loth. Meyer* 25. Mathematische Begründung des Avogadro'schen Gesetzes *Fr. Mohr* 78. *Jul. Thomsen* 183. *R. A. Mees* 196. *Al. Naumann* 270. *Blaserna* 413. *F. Mohr* 491. *J. Thomsen* 595. *R. A. Mees* 842.
- Azoverbindungen siehe unter Benzol u. s. f. Diazoderivat der Sulfanilsäure *E. Ador* und *V. Meyer* 6. *Tuchschmid* 61. *J. Schreder* 161. Sulfooxyazosäuren *Ad. Claus* 186. *R. Böttger* u. *Th. Petersen* 227. Constitution und Verhalten gegen schweflige Säure Alkalien *Ad. Strecker* 784. Azotoluole *Petrieff* 934. Azoverbindungen aus Nitroverbindungen und KOH *Merz* u. *Corey* 981.
- Azoxulmoxin *O. Jacobsen* und *A. Emmerling* 952.
- Azulminsäure = Hydrazulmoxin s. dieses 949.
- Azurit, Bildung des natürlichen *F. Wibel* und *E. Tüngel* 138.

B.

- Barometer (Pat.) *W. B. Woodbury* 936.
- Base, Neutralisationswärme der im Wasser löslichen Basen *J. Thomsen* 308.
- Benzamid, Brombenzoësäure aus demselben *H. Hübner* und *L. H. Friedburg* 56. Brombenzamid *C. Engler* 707. Einwirkung von Salpetrigsäure-Aether auf *B. V. Meyer* und *O. Stöder* 962.
- Benshydriylbenzoësäure *Th. Zincke* 511.
- Benzil-, Tetrachlorbenzil *Zinin* 289. *Limpricht* und *Schwanert* 379. Constitution *Th. Zincke* 836. oxydirt derselbe 839.
- Benzilsäure und eine mit derselben isomere Säure *Th. Zincke* 512. Constitution derselben 836.
- Benzoësäure Brombenzoësäuren und Nitrobrombenz. *H. Hübner* und *L. H. Friedburg* 55. Thihydrobenzoësäure, Dithydrobenzoësäure, Brom- und Metabromthihydrobenz. *H. Hübner* und *J. Upmann* 56. *H. Hübner*- und *R. van Lennep* 56. Dithiobrombenzoësäure *ebend.* Identität von Schwefelbenzoësäure und Benzoschwefelsäure *H. Kümmerer* 219. Amidodinitrobenzoësäure (Chrysanissäure) *H. Salkowsky* 222. 652. 870. Trichlorbenzoësäure *ders.* 224 Dinitrooxybenzoësäure

- säure *ders.* 225. Ueberführung der Brombenzoësäure in Isophtalsäure *E. Ador* und *V. Meyer* 259. Einwirkung von Königswasserdämpfen *N. Bunge* 289. Monoxybenzoylsulfonharnstoff aus Amidobenzoësäure *And. Arzruni* 406. Einwirkung von Antimonchlorid auf Benzoësäure *J. Gajewsky* und *Pirogoff* 410. Uebergang von den Brom- und Chlor-nitrobenzolen zu den Brom- und Chlorbenzoësäuren. Metabrombenzoësäure *V. v. Richter* 459. Benzoylbenzoësäure und Benzhydrylbenzoësäure *Th. Zincke* 511. Benzylbenzoësäure *derselbe* 513. isomere Jodbenzoësäuren *P. Griess* 521. Jodbenzoësäure aus Jodnitrobenzol und Metajodbenzoësäure aus Anthranilsäure *V. v. Richter* 553. Dichlorbenzoësäure aus Metachlorbenzoësäure *Beilstein* und *Kuhlberg* 560. Bildungsweise der Thihydrobenzoësäure *E. Ador* 622. Disulfobenzoësäure und eine neue Dioxybenzoësäure *L. Barth* und *C. Senhofer* 631. Orthobrombenzoësäure mit KOH geschmolzen *L. Barth* 633. Neue Bioxybenzoësäure *M. Ascher* 649. Brombenzoësäure-Aether; Brombenzonnitril *C. Engler* 707.
- Benzoin *Limpricht* und *Schwanert* 335. Aethyldibenzoin *ebend.* zur Kenntniss der Benzoinreihe *Th. Zincke* 836. Constitution; oxydirt *ebend.*
- Benzol Einwirkung von Cyankalium auf Bromnitrobenzol *V. v. Richter* 21. Einwirkung von Schwefel auf Benzol *Fr. Schulze* 33. Acetylbenzol siehe Acetophenon 35. Acetylbenzolalkohol *C. Graebe* 34. Werthigkeit der Wasserstoffatome im Benzol *H. Hübner* und *P. Alberg* 55. Tetraethylbenzol *R. Fittig* und *P. Jannasch* 57. secundärer Aethylbenzolalkohol *A. Emmerling* und *C. A. Engler* 147. Reindarstellung des Benzols *A. W. Hoffmann* 162. Einwirkung von Zink auf Tetrachlorbenzil *Zinin* 289. Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Zinkstaub *Th. Zincke* 299. Benzolsulfosäure *M. Ascher* und *V. Meyer* 323. Einwirkung von SO₂, HCl auf Brombenzol u. Nitrobenzol *Armstrong* 356. Einwirkung von Schwefel auf B. *V. Merz* und *W. Weith* 394. Dinitrobenzol aus Dinitroanilin *Rudnew* 409. Hexachlorbenzol aus Benzoësäure und Antimonchlorid *J. Gajewsky* und *Pirogoff* 410. Constitution der Benzolderivate; Dibrombenzol; Bromnitro- und Bromamidobenzol; isomere Bromnitrobenzole und Chlornitrobenzole Einwirkung von CNK auf Brom- und Chlor-Nitrobenzole *V. v. Richter* 459. Ortsbestimmung aromatischer Verbindungen *C. Gräbe* 501. Constitution des Benzols *Williamson* 532. Constitution der Benzolderivate Jodnitrobenzol *V. v. Richter* 553. salpetersaures Diazobenzol und Diazobenzolsulfosäure mit schwefligsauren Alkalien behandelt *A. Strecker* 784. Flüssiges Dibrombenzol *V. Meyer* und *O. Stüber* 958. Nitrodibrombenzol *die selben* 960. Tribrombenzol *O. Stüber* 961. Amidobenzolsulfosäure (aus Phenolsulfosäure) *L. Pratesi* 970. Darstellung von Azobenzol aus Nitrobenzol *Merz* und *Coray* 981. Benzol-disulfosäure; Dicyanbenzol; Benzol-schweflige Säure *R. Brunner* 984.
- Benzonnitril Parabrombenzoësäure aus dems. *H. Hübner* und *L. H. Friedburg* 56. Brombenzonnitril *C. Engler* 707.
- Benzophenon Benzophenoncarbon-säure siehe Benzoylbenzoësäure 511. Methylbenzophenon *Th. Zincke* 514. zwei Modificationen des B. *ders.* 576. Benzoylbenzoësäure *Th. Zinke* 510. Benzoylchlorid Einwirkung auf die Amide der Sulfosäuren *A. Wolkow* 933.
- Benzyl Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzol und Toluol bei Gegenwart von Metallen *Th. Zincke* 298.

- Benzyltoluol *ders.* 298. 396. 509. Einwirkung von Chlorcyan auf Benzylalkohol; Mono- und Di-benzylharnstoff *Cannizzaro* 412. Benzylalkohol mit salpetersaurem Harnstoff erhitzt (Dibenzylharnstoff; Benzaldehyd; carbaminsaures Benzyl) *Campisi* und *Amato* 412. Benzyläther mit Cl und Br behandelt; Substitutionsproducte des Benzylphenyläthers *Fr. Sintenis* 697. Benzylbenzoesäure *Th. Zincke* 513. Benzylbenzol siehe Biphenylmethan. Berliner-Blau Darstellung (Pat.) *C. Spence* 685.
- Bernsteinsäure Anilinderivate *ders. Menschutkin* 559. Einwirkung von Bannhydrid auf Resorcin *A. Baeyer* 662. Synthese der Isob. aus Ameisens. und Milchsäure-Aether *Carstanjen* 808.
- Beryll von Elba *Becchi* 415.
- Bessemer Spectrum der Bessemer Flamme *Roscoe* 420. Natur der B. Flamme *Snelus* 889.
- Betain der Phosphorreihe *Arth, H. Meyer* 734.
- Bewegung absolute Grösse der chemischen *F. Mohr* 237.
- Bier Reinigung (Patent) *W. T. Read* 682. Ferment aus Bierhefe *Hoppe-Seyler* 810. Schönen von Bier (Pat.) *A. W. Gillmann* und *S. Spencer* 812.
- Bittermandelöl, gechlortes *Fr. Sintenis* 698.
- Biuret Diphenyl- und Triphenylbiuret aus Phenylcyanat *A. W. Hoffmann* 250. Eigenschaften; Biuret aus Allophansäure-Aethyläther und NH_3 *ders.* 262. Einwirkung von Anilin auf B. *ders.* 265. α und β Diphenylbiuret *ders.* 266. *H. Huppert* und *J. Dogiel* 475.
- Blei Trennung der edlen Metalle von Blei (Patent) *G. Haseltine* 422. Legierungen mit Pt, Pd, Hg, Au, Ag, *A. Bauer* 449. Gegenwärtiger Stand der Blei- und Silberhüttenprocesses *C. Rammelsberg* 834.
- Bleichkalk Darstellung (Patent) *H. Deacon* 362.
- Bleichmittel (Patent) *D. Collet* 134. Bleichen von Schaf- und Baumwolle (Pat.) *J. H. Johnson* 635.
- Blutlangensalz Lichtempfindlichkeit des rothen *H. Vogel* 90. *A. Vogel* 164.
- Boden Eigenschaften künstlicher Bodenmischungen *Sabanejeff* 934.
- Bor schwefelsaure Borsäure *C. Schultz-Sellack* 15. Untersuchung der Borsäurefumarolen von Toskana *O. Popp* 58. Einwirkung von POCl_3 auf Borsäureanhydrid *Gustavson* 975. Einwirkung von Chlorbor auf Phosphorsäureanhydrid *ders.* 976.
- Brassicidinsäure Schmelzpunkt *A. Fitz* 444.
- Brenzcatechin Bildung aus Kohlenhydraten (Cellulose) *F. Hoppe-Seyler* 15. Methyl- und Aethyläther *R. Kölle* 634. Mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure erhitzt *A. Baeyer* 663. Vorkommen in Pflanzen v. *Gorup-Besanez* 905.
- Brom Anwendung des Broms statt des Chlors zu analytischen Zwecken *H. Kämmerer* 218. Farbe des erhitzten Br. *Andrews* 857. Erstarrungspunkt des Br. *H. Baumhauer* 927.
- Bromal. Bromal und Nebenproducte der Bromalfabrikation *L. Schäffer* 866. Bromalhydrat *ebend.*
- Brom-benzol und so fort siehe unter Benzol u. s. w.
- Bromkohlenstoff siehe unter Kohlenstoff *L. Schäffer* 369.
- Brommalophtalsäure *A. Baeyer* 277.
- Bromform aus Bromal, Nebenproduct bei der Bromalbereitung *L. Schäffer* 367.
- Bryonicin Berichtigung der Angabe über dasselbe *de Koninck* und *P. Marquart* 921.
- Buttersäure Formel des gährungsbuttersauren Kalks *Barons* 758.

- Butyl Dibutyl Methylbutylcarbinol *C. Schorlemmer* 395. Eigenschaften des Trimethylcarbinols *Butlerow* 478. Butylschwefelsäure, Butyloxyd, kohlen-saures Butyl, Tributylamin *Lieben und Rossi* 757.
- Buxin Gewinnung *G. A. Barbaglia* 757.
- C.**
- Calicodruckerei, Farben für diese *L. Hamel* 184.
- Campher. Säure, entstehend bei Einwirkung von Bromcamphersäure-anhydrid auf Wasser (Oxycamphersäure-anhydrid), Kohlenwasserstoff durch Destillation des Kalksalzes des Oxycamphersäureanhydrids (oder von Camphersäure mit JH) *Wreden* 290. Salpetersaurer Campher, Oxydationsproducte aus Campher *J. Kachler* 380. Camphersäure *F. Wreden* 570. 933. Amidoderivate der Camphers.; isomere Camphers. *ders.* 973.
- Camphresinsäure *J. Kachler* 380.
- Canalisationssystem *Liernur* 165.
- Capronsäure, Vergleichung der isomeren *Lieben und Rossi* 757.
- (Carbaminsäure) Phenylcarbaminsäure-Phenyläther *A. W. Hofmann* 249. Carbaminsaures Benzyl (aus salpetersaurem Harnstoff und Benzylalkohol) *Campisi und Amato* 412. Dissociationsspannungen d. carbaminsauren Ammoniak. *A. Naumann* 779. 815.
- Caprylsäure Isocaprylsäure *Markownikoff* 561.
- Carbolsäure s. Phenol.
- Cellulose, Bildung von Brenzkatechin aus ders. *F. Hoppe-Seyler* 15.
- Cer, Trennung der Cer- und Yttriummetalle *C. Rammelsberg* 874.
- Cerbolit *O. Popp* 58.
- Chamillenöl, über das blaue *J. Kachler* 36. identisch mit Galbanumöl *ders.* 38.
- Chinarinden *D. Howard* 130. Anwendung der Polarisation zur Werthbestimmung derselben *O. Hesse* 692. 818.
- Chinon. Bildungswiese der Chinone. *Aug. Faust* 159. Hydrochinon *A. Baeyer* 663.
- Chlor. Schwefelchlorid (S₂Cl₂) *H. Hübner und A. Guerout* 55. Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin bei Gegenwart von CS₂ *Ad. Claus und W. Krall* 99. Chlorirung von Erzen (Patent) *C. Stetefeldt* 172. Durch Einwirkung von O auf HCl freigemachte Wärme *F. Hurter* 199. Chlorgewinnung (Patent) *H. Deakon* 362. Darstellung von Chlorkalk (Patent) *ebend.* Darstellung (Patent) *H. Larkin* 683. Constitution der Oxychloride *A. W. Cronander* 752. Verwerthung der Manganaugen von der Chlorfabrik. (Patent) *T. Rowan* 856. Gewinnung von Cl (Patent) *T. J. Smith* 891. Atomigkeit des Chlors *Beketoff* 933. Affinität des Wasserstoffs zum Chlor *J. Thomsen* 941.
- Chlorverbindungen siehe die ursprünglichen Verbindungen unter Benzol u.s.f.
- Chloracetyl mit PCl₅ behandelt *H. Hübner und Fr. Müller* 57.
- Chloral. Einwirkung von PCl₅ auf Chloraläthylalkohol *L. Henry* 101. 435. Constitution von Chloralhydrat und -alkoholat *ebend.* Darstellung von Acetochloral aus Aldehyd *A. Pinner* 256. Dampfdichte des Chloralhydrats *A. Schröder* 471. Einwirkung v. Chloral auf Anilin *O. Wallach* 668. Einwirkung von Acetylchlorid auf Chloralalkoholat (Acetylchloralalkoholat) *V. Meyer und L. Dalk* 963. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chloral *dies.* 966. Einwirkung von Trimethylamin auf Chloral *dies.* 967.
- Chlorkohlenstoff s. Kohlenstoff 810.
- Chloroform, erstarrtes, *F. Sajóhelyi und M. Ballo* 160. Nitrirung von Chloroform *Mills* 866.

- Chlorometrie, Verbesserung in derselben, *J. Smyth* 799.
- Chlorstickstoff, Zersetzungswärme desselben *J. Thomsen* 922.
- Chromometrie, Farbenconstanz und Intensität des Wolkenlichtes für dieselbe *Al. Müller* 105.
- Chromsäure, chromsaurer Kali mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt *L. Darmstädter* 117.
- Chrysanthsäure, Constitution *H. Sal-kowsky* 222. 652. Bildung und ihr Isomeres der Metareihe *ders.* 870.
- Citronensäure mit BrH gekocht *M. Mercadante* 756.
- Cloakenstoffe, Behandlung (Patent) *R. S. Stoper* 133. *C. F. Kirkmann* 533. *J. J. Hays* 619. *F. Hille* 811. *F. L. Danchell* 812. *C. Rawson*, *P. Owen-den*, *J. Wylde*, *W. M' Cree*, *H. Hill* 813. *B. G. Sloper* und *F. J. J. Washer* 856. *C. Baly* 857. *P. Shervin* und *J. M. Staunton* 890. Verwerthung der Cloakenstoffe 858.
- Coak, Bestimmung von S in demselben *Calvert* 799.
- Coccinin *C. Liebermann* und *W. A. van Dorp* 659.
- Cochenillefarbstoff *C. Liebermann* u. *W. A. v. Dorp* 655.
- Codamin *O. Hesse* 694.
- Codein, mit Schwefelsäure behandelt, *H. E. Armstrong* 130. Einwirkung von BrH (Bromcodid, Deoxycodid, Bromtetracodid) *Wright* 288. 628. Einwirkung von JH *ders.* 862.
- Coerulein *A. Baeyer* 556. 663.
- Coeralin *A. Baeyer* 556.
- Colloid, neue Gruppe von Colloidkörpern, enthaltend Hg und Ketone der Fettreihe, *J. E. Reynolds* 483.
- Columbit = Niobit.
- Conservirung thierischer und vegetabilischer Substanzen (Pat.) *E. R. Kent* 136. *H. Haighton* 424. *J. H. Johnson* 812. *L. Mariotti* 812.
- Corallin, Constitution *Dale* u. *Schorlemmer* 575. 971. *A. Baeyer* 660.
- Crotonsäure, Constitution *B. Tollens* 681. 806. Monochlorcrotonsäure, Monochlorcrotonchlorid, Monochlorcrotonamid *C. Sarnow* 781.
- Cryptopin *O. Hesse* 695. 696.
- Cumarin, Brom- und Chlorderivate, *Perkin* 65.
- Cumarinsäure, Eigenschaften, Brom- und Sulfoderivate *Perkin* 65.
- Cumidin, Dimethylcumidin, *C. A. Mar-tius* und *A. W. Hofmann* 747.
- Cumol, Durol aus krystall. Bromcumol *R. Fittig* und *P. Jannasch* 57.
- Cumylsäure aus Durol *R. Fittig* und *P. Jannasch* 57.
- Cyan. Einwirkung von Cyankalium auf Bromnitrobenzol *V. v. Richter* 21. Jodecyan mit alkoholischem Ammoniak behandelt *A. Bannow* 161. Isomere Modification des Schwefelcyankaliums *A. Fleischer* 190. Pseudoschwefelcyan mit alkoholischem Kali behand. *ders.* 193. Isodicyansäure-Aether, Phenyl-dicyanat, *A. W. Hofmann* 246. Einwirkung von Alkoholen, Phenol, Ammoniak, Anilin auf Phenyl-dicyanat *ebend.* isomeres Kaliumcyanat *A. Ban-now* 253. α - und β -Phenyl-dicyanat *A. W. Hofmann* 266. Constitution der Cyansäure *Basarow* 409. Darstellung von cyansaurem Kali und Berliner Blau (Patent) *P. Spence* 685. Einwirkung von CN auf trocknes NH₃, *O. Jacobsen* und *A. Emmerling* 949. Einwirkung von CN auf wässriges NH₃, *dies.* 950. Constitution des Pa-racyans *dies.* 954.
- Cymidin, Dimethylcymidin *C. A. Mar-tius* und *A. W. Hofmann* 747.

D.

- Dampfdichte Grenzen der Bestimmung im Hofmann'schen Apparat *A. Schröder* 472. Bestimmungsmethode *L. Carius* 829.
- Desinfection *Schrauder* 808. Desinfectionsflüssigkeit (Patent) *W. C. Westerton* 893.

- Desoxybenzoin = Toluenoxyd.
 Diacetoncyanhydrin *F. Ureck* 526.
 Diacetyl, Versuche zur Darstellung, *Wislicenus* und *Ponomareff* 525.
 Diallyl, Darstellung *A. Oppenheim* 670.
 Dialursäure, Sulfodialursäure, *M. Nencky* 723.
 Diamant, Vorkommen im Ural, *G. Ross* 908.
 Diazo-Verbindungen siehe Azoverbindungen.
 Dibutyl *C. Schorlemmer* 395.
 Dichlorhydrin *H. Hübner* u. *C. Müller* 55. 680. oxydirt *Markownikow* 562. aus Epichlorhydrin *B. Tollens* und *G. Münder* 681. Bichlorojodhydrin, Chlor-brom-jodhydrin u. s. w., Darstellung des Dichlorhydrins *L. Henry* 701.
 Dichtigkeit. Die Dichtigkeit der Elemente, verglichen mit der Dichtigkeit ihrer Oxyde *H. Ludwig* 538.
 Diffusionserscheinungen (Vorlesungsvers.) *F. Wöhler* 10.
 Digallussäure, Digallussäure-anhydrid (Rußgallussäure) *H. Schiff* 963
 Dioptas, Vorkommen in Chili, *Maskelyne* 882.
 Diphenyl siehe unter Phenyl.
 Dipropyl *C. Schorlemmer* 395.
 Dissociation *A. Horstmann* 635. *A. Naumann* 760. Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniaks *A. Naumann* 779. 815. Dissociation von Verbindungen *C. Tichborne* 863.
 Ditolyl. Darstellung und Eigenschaften der Ditolyde *Th. Zincke* 396. *W. Louguine* 514.
 Drainage. Ueber die durch Drainage verloren gehenden Nährstoffe der Pflanze *Völcker* 480.
 Dünger. Benutzung fossiler Austern als mineralischen Dünger *Pacinotti* 416. Bereitung (Patent) *C. Morfit* 422. *J. B. Spence* 620. *R. Fry* 622.
 Dufrenite *Maskelyne* 881.
 Dulon-Petit'sche Gesetz bei Gasen *F. Mohr* 284.
 Durol (Tetramethylbenzol) *R. Fittig* und *P. Jannasch* 57.
 Dynamik. Ein Gesetz der chemischen Dynamik und Experimente über dieselbe *Gladstone* u. *Tribe* 565. 797.
 E.
 Ehlit, Analyse *Church* 890.
 Eis, Gefrier-Vorrichtung (Patent) *R. Reece* 425.
 Eisen. Bestimmung von Phosphor im Roh- und Stab-Eisen *F. Kessler* 11. Titration von Eisenchlorid mit Natriumhyposulfit *O. Popp* 58. Eisensalze (Patent) *M. Marriott* 211. Schmelzen von Eisen und Stahl (Patent) *J. F. Parker* und *Sutherland* 286. Behandlung von Eisen und Stahl (Patent) *J. E. Sherman* 287. Bereitung von Spiegeleisen (Patent) *J. G. Willans* 287. Verbranntes Eisen *W. M. Williams* 357. Reinigung von Roh Eisen (Patent) *J. Henderson* 424. Reinigung des in Gaswerken benutzten Eisenoxyds (Patent) *A. Mc. Niel* und *W. Wheaton* 534. Formel der Eisensäure *J. de Mollins* 626. Ueberziehen von Eisen mit Gold und Silber (Patent) *G. Haseltine* 682. Eisen- und Stahlbereitung (Patent) *ders.* 683. *H. Larkin* 684. Reduction von Eisenerzen behufs Darstellung von Stahl (Patent) *C. W. Siemens* 684. *W. Hackney* 684. Eisen- u. Stahlfabrikation (Patent) *T. C. Hinde* 811. *J. C. Ridley* 855. Spiegeleisen (Patent) *Leffler* 892. Eisen- und Stahlfabrikation (Patent) *Johnson* 894. Meteoreisen in Grönland *Nordenskiöld* 987.
 Elagsäure *H. Schiff* 968.
 Element. Zur Frage über das System der Elemente *D. Mendelejeff* 348.
 Dichtigkeit der Elemente verglichen mit den Dichtigkeiten ihrer Oxyde *H. Ludwig* 538. die Elemente geordnet nach Atomgewichtsregelmässigkeit

- keiten *M. Zaengerle* 571. Verbindungswerte der Elemente *C. W. Blomstrand* 639.
- Eosit (ein Blei - Vanado - Molydat) *A. Schrauf* 532.
- Epichlorhydrin aus Allylkoholchlorür *B. Tollens* und *G. Münder* 681.
- Erucasäure, Bestandtheil des Traubenkernöls; Eigenschaften des Bleisalzes; Spaltungsproducte *A. Fitz* 442. 911. Einwirkung von schmelzendem KOH auf *Erucas. ders.* 916.
- Erz, Behandlung von Erzen (Patent) *O. Chalandre* 360.
- Essigsäure. Monochloressigsäure mit schwefelsaurem Silber zersetzt *H. Kämmerer* 220. Einwirkung von Brom auf Essigsäure-Anhydrid *Perkin* 283. Zersetzung der Monochloressigsäure mit Wasser *J. Y. Buchmann* 340. Dibromessigsäure und Salze derselben, Bibromacetamid, Tribromessigsäure u. Derivate derselben *L. Schäffer* 366. Electrolyse der substituirtten Abkömmlinge der Essigsäure *G. E. Moore* 519. Essigsäuretrimethylester *Fr. Geromont* 549. Schwefelätherderivate der Essigsäure *C. W. Blomstrand* 717. Einwirkung von Monochloressigsäure auf Trimethylphosphin *Arth. H. Meyer* 736. Essigsäures Kali und Natron (Patent) *E. Sonstadt* 854. Einwirkung von NOH auf wässrige Chloressigsäure *Buchanan* 868. Einwirkung von Monochloressigsäure auf Methylguanidin, Morphin, Harnstoff, *H. Huppert* 879. Einwirkung von Essigsäureanhydrid und von Eisessig auf Chloral *V. Meyer* und *L. Dulk* 966.
- Eudiometer mit beweglichen Funkendrähten *A. W. Hofmann* 243.
- Euxenit, Analyse, *C. Rammelsberg* 875.
- Explosivkörper; gefahrlose (Patent) *H. Sprengel* 936.
- F.**
- Farbstoffe. (Patente) *J. de Weverne* 133. *L. Hamel* 134. *R. Pinkney* 172.
- Farbstoff aus Dinitroanthrachinon und Schwefelsäure *R. Boettger* u. *Th. Petersen* 229. *C. Liebermann* 281. Quantitative Bestimmung von Farbstoffen durch den Spectralapparat *K. Vierordt* 327. 457. 519. *W. Preyer* 404. *H. Schiff* 474. Farbstoff (Pat.) *T. Rowan* 856. Anilin-Violet (Pat.) *P. Holland* 856. aus Krapp (Pat.) *C. Hiley* 893.
- Feigen. Analyse *Albani* 756.
- Fergusonit. Analyse *C. Rammelsberg* 875.
- Ferridcyan-Kalium. Zersetzung d. Sonnenlicht *H. Vogel* 90. *A. Vogel* 164.
- Fett. Bestimmungsart der Fette *Kryloff* 290. Wiedergewinnung aus Abfluswässern (Patent) *C. Bogaerts* 423.
- Feuer. Feuersichere Composition (Pat.) *C. J. Curtis* u. *A. Fiddes* 212. *J. A. Carteron* u. *E. Rimmel* 854. Künstliches Feuermaterial (Pat.) 856.
- Filtra, aus gebranntem Thon *C. E. Monroe* 279.
- Filtrirapparat. *C. Carmichael* 54.
- Flamme. Tönen der reciproken Flammen *M. Ballo* 906.
- Fleisch. Aufbewahrung (Patent) *H. Highton* 424. *J. H. Johnson* 812. *L. Mariotti* 812.
- Fluor. Bestimmung *A. Liversidge* 887. Atomigkeit *Beketoff* 933. *Mendelejeff* ebend.
- Fluorescän. *A. Baeyer* 558. 662.
- Fluoresciu. *A. Baeyer* 558. 662.
- Fluorsilber Verhalten *Gore* 131.
- Fumarsäure. Identisch mit Phenakonsäure *L. Carius* 928.
- G.**
- Gäehung. Theorie derselben *Andrews* 796. Gährungsgemisch (Pat.) *C. Harding* 936.
- Galbanumöl. Identisch mit blauem Chamillenöl *J. Kachler* 38.
- Gallän. *A. Baeyer* 457. 555. 663.
- Gallin. *A. Baeyer* 457. 555. 663.

- Gallussäure.** Mit PCl_5 behandelt *H. Schiff* 292. Mit Arsens. beh. Digallussäure (Gerbs.), Digallussäureanhydrid, Triacetyl-gallussäureäther derselbe 968.
- Garancin.** (Pat.) *W. R. Lake* 812.
- Gas.** Ungleiche Leitungsfähigkeit der Gase für Wärme *F. Mohr* 85, 485. *R. Clausius* 269. Beziehungen der chemisch. Beschaffenheit zu d. lichtbrechenden Kraft der Gase *F. Mohr* 149. Fabrikation (Pat.) *T. Gray* 178. Dulong-Petit'sche Gesetz bei Gasen *F. Mohr* 234. Absorption von Gasen durch Holzkohle unter Druck *J. Hunter* 281. Darstellung v. Gas (Patent) *E. D. Mac Crachen*, *H. J. Newton*, *H. B. Kirkland*, *J. Husson* 287. Aufindung von S in dems. *V. Wartha* 529. Reinigung des in Gaswerken benutzten Eisenoxyds (Pat.) *A. M. Niel* u. *W. Wheaton* 534. Ableitung des Verhältnisses der Wärme der Gase bei constantem Druck u. Volum aus d. mechn. Wärmetheorie *F. Mohr* 490. Reinigung v. G. (Patent) *A. G. Vernon Harcourt* 621. Gasregulator *Rieth* 807. Fabrikat. von Gas (Pat.) *S. Porter* u. *T. Lane* 855. *J. Bannehr* u. *H. Matthews* 892.
- Gerbsäure.** Constitution *H. Schiff* 231, 967. Tetraacetylgerosäure ders. 968.
- Gesteinsanalysen.** *Joh. Stingl* 454.
- Glucose.** Bereitung (Pat.) *J. J. Groshing* 135. Bestimmung von zuckerhaltiger *C. H. Gill* 283. Kupferhaltiges basisch-essigs. Blei als Reagens auf *Gl. G. Campani* 415.
- Glycerin.** Derivate siehe diese. Dichlorhydrin 55, 562, 680, 681, 701. Epichlorhydrin 681. Glycerin-Gewinnung (Patent) *B. T. Rabbit* 134. Destillation u. Siedepunkt *T. Bolas* 282. Isomerie d. Glycerinderivate; Chlor-, Brom-, Jod-, Hydrine u. Nitrine des Glyc., Bichloroacetin d. *Gl. L. Henry* 701. Reinigung von Glycerin (Pat.) *C. D. Abel* 894. Einw. v. Anilin auf Glyc. *H. Schiff* 909. Glycerinäther *H. v. Gegerfelt* 919.
- Glycerinsäure.** Constitution *Wislicenus* 524. Glycerinsäureäther *L. Henry* 705.
- Glycocoll.** Trimethylirtes Phosphor-Glycocoll *Arth. H. Meyer* 734.
- Glycol.** Dreifach gechlortes Aethyldenglycol (s. Chloralhydrat) *L. Henry* 102. Dreifach gechlortes Monoäthyl-oxäthylidenglycol ebenders. Glycol-saurer Diäthyläther ders. 706. Constitution des Glycol-Alkohols *O. Richter* 858. Deriv. d. Trichloräthylidenglycols *V. Meyer* u. *L. Dulk* 965.
- Glycolinsäure.** *A. Eghis* 580. *S. Friedländer* 710.
- Glycolyl-Strychnin.** *Ad. Strecker* 821.
- Glycosophosphorsäure.** *Amato* 413.
- Glyoxylsäure.** (Glyoxalsäure) *Debus* 69.
- Gold.** Trennung von Silber im Großen *F. Gatzkow* 114. Gold von Vancouver-Inland *F. Wibel* 139. Legirung mit Blei *A. Bauer* 452.
- Guanidin.** Aus Jodecyan und alkohol. Ammoniak *A. Bannow* 161. Einwirk. v. Monochloressigs. auf Methylguanidin (Glycolyl-Methylguanidin) *H. Huppert* 879.

H.

- Haematein,** aus Haematoxylin und Verwandlung in dasselbe *F. Reim* 331.
- Haematoxylin,** Einwirkung v. Chloracetyl, von Chlorbenzoyl, von concentrirter Salpetersäure, von Aetzkali; Constitution desselben *F. Reim* 329.
- Haloidsalze.** Verbindungen mit SO_2 *C. Schultz-Sellack* 112.
- Harn,** ägyptischer Fledermäuse *O. Popp* 57. Fleischmilchsäure im Harn eines Trichinosen *Th. Simon* und *F. Wibel* 139. Prüfung diabetischen Harns

- G. Campani* 415. Nachweis von Phenol in demselben *H. Landolt* 772.
- Harnsäure. Untersuchungen über die Harnsäuregruppe (Sulfopseudoharns.) *M. Nencki* 722. Synthetische Untersuchungen über die Harnsäuregruppe *O. Jacobsen* und *A. Emmerling* 947.
- Harnstoff, in Ochsen- und Schweinegalle, *O. Popp* 58. Reaction zwischen Harnstoff und salpetriger Säure in wässriger Lösung *A. Claus* 140. Zersetzung der Sulfoharnstoffe durch salpetrige Säure *ders.* 143. Bildung von Biuret aus Harnstoff *A. W. Hofmann* 262. Einwirkung der Wärme auf Harnstoff bei Gegenwart von Amylalkohol *ders.* 267. Monoxybenzoylsulfoharnstoff (aus Amidobenzoësäure und CSNK) *Andr. Arzruni* 406. Mono- und Di-benzylharnstoff *Cannizzaro* 412. salpetersaurer Harnstoff mit Benzylalkohol erhitzt (Dibenzylharnstoff, carbaminsaures Benzyl) *Canpisi* u. *Amato* 412. Schwefelharnstoff mit Alloxan erhitzt *M. Nencki* 722. Einwirkung von Aldehyd auf Harnstoff u. Sulfoharnstoff *E. Reynolds* 800. Einwirkung von Monochloressigsäure auf *H. H. Huppert* 881. Schwefelharnstoff des Pseudotoluidins *E. Girard* 985.
- Hausenblase, geschwefelte, alkalische (Patent) *E. Herring* 620.
- Heptyl. Pseudoheptylalkohol *Markownikow* 562.
- Heptylen *Prjanitschnikow* und *Nachapetian* 560. Pseudoheptylen *Markownikow* 562.
- Hesperidin, Oxydation, Constitution *Wright* und *Piesse* 860
- Hexahydrophthalsäure *A. Baeyer* 276.
- Hexyl. Secundärer Hexylalkohol aus Hexylwasserstoff oxydirt *C. Schorlemmer* 395. Hexylalkohole *Prjanitschnikow* und *Nachapetian* 478. Hexylalkohol aus Heracleumöl (Hexyljodid, Hexylacetat, Hexylcapronat) *A. Franchimont* und *Th. Zincke* 822.
- Holz. Holzpräservation (Patent) *A. B. Tripler* 288.
- Holzdestillation *E. T. Chapman* 281. *W. Smith* 888.
- Holzkohle. Absorption von Gasen durch Holzkohle unter Druck *J. Hunter* 281.
- Hopfen. Bereitung von Hopfenextract (Patent) *E. Newton* 621.
- Horn, Verwerthung (Patent) *A. M. Clark* 937.
- Hydracrylsäure (β -Oxypropionsäure) Constitutionsverhältnisse *Wislicenus* 522.
- Hydratwasser, optischer Beweis für die Natur desselben *F. Mohr* 156. *Mendelejeff* 931.
- Hydrazulmin, Darstellung, Einwirkung von Wasser auf dasselbe, *O. Jacobsen* und *A. Emmerling* 949. Constitution *ders.* 953.
- Hydrazulmoxin (= Azulminsäure), Darstellung, Eigenschaften, Oxydation, Constitution *O. Jacobsen* und *A. Emmerling* 949. 952. 953.
- Hydrobenzoin, Constitution, *Th. Zincke* 836.
- Hydrochinon mit Phtalsäure und Schwefels. erhitzt *A. Baeyer* 663.
- Hydrochlorschwefelsäure, Einwirkung auf Brombenzol, Nitrobenzol, Nitrophenol, Naphtalin, *Armstrong* 356.
- Hydrocotarnin *O. Hesse* 696.
- Hydromuconsäure mit Br behandelt *Limpricht* 805.
- Hydronitrosylsäure *Divers* 482.
- Hydrophthalsäure s. unter Phtalsäure.
- Hydropiperone, zwei isomere, *J. Rensen* und *R. Fittig* 58.
- Hydroxylamin, Sulfohydroxylaminsäure *A. Claus* 221.
- Hygrometer (Patent) *W. B. Woodburg* 936.

I.

- Indigo, Färben mit demselben (Patent) *J. de Weirne* 133. Lösungsmittel für Indigoblau *V. Wartha* 334.

- Indophan *E. v. Sommaruga* 95. 97.
 Inuloïd *O. Popp* 58.
 Iridium. Iridiumverbindungen *W. Gibbs*
 280. Iridiumaethylenverbindungen *S. P. Sadtler* 681.
 Isoalizarin *C. Liebermann* 109.
 Isobernsteinsäure aus Ameisensäure
 und Milchsäureäther *Carstanjen* 808.
 Isocaprylsäure. Oxisocaprylsäure mit
 H_2O erhitzt *Markownikow* 561.
 Isodicyansäure-Aether *A. W. Hofmann* 246.
 Isodinaphtol *W. Smith* 888.
 Isophtalsäure, Eigenschaften, *E. Storrs*
 u. *R. Fittig* 59. *V. Meyer* 261.
 Isoschwefelcyankalium *A. Fleischer* 190.
 Isotoluylenalkohol *Limpricht* und
Schwanert 804. *Th. Zincke* 836.
- J.**
- Jod. Verbindung mit SO_2 *C. Schultz-Sellack* 114. Jodcyan mit alkohol.
 NH_3 behandelt *A. Bannow* 161. Einwirkung
 von Jodphosphonium auf Alkohole,
 Phenol u. s. w. *A. W. Hofmann* 205.
 Dichroismus des Jod *Andrews* 857.
 Jodverbindungen s. unter den ursprünglichen
 Verbindungen, unter Aethyl u. s. f.
 Jodoform mit schwefelsaurem Silber
 zersetzt *H. Kämmerer* 219.
- K.**
- Kali. Natron- und Kali-Gewinnung
 (Patent) *W. R. Lake* 422.
 Kalium, Dampfdichtebestimmung *Rieth*
 807. Darstellung (Patent) *H. Larkin*
 und *W. Withe* 854.
 Kalkspath. Isomorphismus mit Natronsalpeter
Loth. Meyer 53. *G. Rose* 104. wasserhaltiger
 kohlenaurer Kalk *C. Rammelsberg* 569.
 Kautschuck, Färben desselben, (Patent)
A. Ford 535. Kautschuck-Email für metallische
 Oberflächen (Patent) *W. R. Lake* 535. Behandlung
 (Patent) *Warren* 892. Surrogat-Kautschuck
A. G. Day 937.
 Kesselstein, Verhinderung v. Kesselstein-Bildung
 (Pat.) *E. P. H. Vaughan* 814.
 Keton = Aceton s. d.
 Kieselsäure (s. auch unter Silicium),
 Reductionsproducte des Kieselsäureäthers
A. Ladenburg 726. 901.
 Knochen, Zusammensetzung alter, *Wibel* 803.
 Verwerthung (Patent) *A. M. Clark* 937.
 Kobalt. Kobaltblasen *C. W. Blomstrand* 52.
J. M. Krok 711. Strychnin- und Brucinsalz;
 Atomgewichtsbestimmung *R. H. Lee* 789.
 Sechs- und zwölftomige Kobaltverbindungen
W. Gibbs 789. Ueberziehen mit Kobalt
 (Patent) *E. D. Nagel* 813.
 Königswasser. Einwirkung von Königswasserdämpfen
 auf Kohlenstoffverbindungen *N. Bunge* 289.
 Kohle: Absorption von Gasen durch Kohle
 unter Druck *J. Hunter* 281. Bestimmung
 von Schwefel in Kohle *Calvert* 799. Bindung
 organischen Stickstoffs durch Holzkohle
E. C. C. Stanford 799.
 Kohlenhydrate. Bildung von Brenzcatechin
 aus denselben *F. Hoppe-Seyler* 15. Einwirkung
 von Anilin *R. Sachsse* 834. *H. Schiff* 908.
 Kohlensäure. Volumverdoppelung der CO_2
 bei ihrem Uebergang in CO durch Aufnahme
 von Kohle *A. W. Hofmann* 243.
 Kohlenstoff. Tetrabromkohlenstoff, *L. Schäffer*
 369. Dampfspannung von C_2Cl_6 *A. Naumann*
 646. Oxydation zu Mellithsäure *Schulze*
 801. 806. Einwirkung von NH_3 auf C_2Cl_6
B. Tollens und *Caspary* 810.
 Kohlenwasserstoff. C_8H_{14} und C_8H_{16}
 aus Oxycamphersäureanhydrid *Wreden*
 290. 570. 974. Eine neue Reihe aromatischer
 Kohlenwasserstoffe *Th. Zincke* 298. Kohlenwasserstoff
 der

- Sumpfgasreihe *C. Schorlemmer* 395. Behandlung von Kohlenwasserstoffölen (Patent) *G. T. Bonafield* 423. Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe *Schorlemmer* 564. Behandlung (Patent) *J. Gallethly* und *W. Mc. Jvor* 682.
- Kreatin, Constitution, *H. Huppert* 879.
- Kreosot. Einwirkung von Chlorbenzoyl; Kresole in demselben *H. L. Buff* 378.
- Kresol. Kresole des Steinkohlentheers, Parakresol, *H. L. Buff* 378. Orthobrommetakresol *Wroblewsky* 479.
- Kresotinsäure. Trinitrokresotinsäure (Nitrokokkussäure) *C. Liebermann* und *W. A. v. Dorp* 655.
- Krystall. Mittel, gut ausgebildete Krystalle zu erlangen, *Schulze* 802.
- Krystallwasser, Bestimmung desselben im Dampfdichteapparat *A. Schröder* 471. Trennung von Hydratwasser *Mendelejeff* 931.
- Kühlapparat (Patent) *H. H. Murdoch* 937. *A. L. Normandy* 938.
- Kupfer. Bildung natürlicher Kupferlasur *F. Wibel* und *E. Tüngel* 138. Titrierung von Kupfer mittelst Cyankaliumlösung *Kirpitschoff* 410. Legirung mit Zink *A. Bauer* 453. Gewinnung des Kupfers aus Kupferpyriten (Patent) *J. Down* 536. Kalium-Natrium-Ammonium-Doppelsalze mit Kupfersulfid *N. Svensson* 713.
- Kyanmethin, Chlor- und Brom-Kyanmethin, Superjodide des Kyanmethin *Al. G. Bayer* 176.
- L.**
- Laudanin *O. Hesse* 694.
- Laudanosin *O. Hesse* 696.
- Leder Lederbereitung für Maschinen-Riemen (Patent) *H. D. C. Klemm* 132.
- Legirung eine verbesserte (Patent) *C. Morfit* 361. Legirungen von Blei mit edlen Metallen *A. Bauer* 449.
- Lepiden, Oxylepiden, Dioxylepiden *Zinin* 973.
- Leucaurin *R. S. Dale* und *C. Schorlemmer* 575. 971.
- Leuchtgas Nachweis des S. in demselben *V. Wartha* 529.
- Licht Lichtempfindlichkeit des roten Blutlaugensalzes *H. Vogel* 90. *A. Vogel* 164. Farbenconstanz und Intensität des Wolkenlichts für die Chromometrie *Alex. Müller* 105. Lichterzeugung mit schweren Kohlenwasserstoffen (Patent) *R. S. Merrill* 132. Beziehungen der chemischen Beschaffenheit zu der lichtbrechenden Kraft der Gase *F. Mohr* 149. Zusammenhang von optischer und chemischer Lichtabsorption *C. Schultz-Sellack* 210. Chemische und mechanische Veränderung der Silberhaloidsalze durch Licht *derselbe* 343.
- M.**
- Magensaft freie HCl in demselben *R. Bellini* 414.
- Magnesium Verbrennung in CO₂ (Vorlesungsversuch) *V. Wartha* 94.
- Maikäfer Bestandtheil aus demselben *Ph. Schreiner* 763.
- Malz Dürren desselben (Patent) *N. C. Maximos* 212.
- Mandelsäure Neue Synthese *O. Müller* 980.
- Mangan Behandlung von Manganerzen und Mangan (Patent) *G. Thomson* 134. Fällung des Mangans durch Bromwasser *H. Kümmerer* 218. Fällung von Zink und Mangan durch Schwefelammonium *J. H. Talbutt* 279. Mangan als wesentlicher Bestandtheil von Blut, Milch, Eiern *G. Pollacci* 415. Darstellung von Mangan und Manganlegirungen (Patent) *J. Mason* und *A. Parkes* 534. Farbstoff aus kohlen-saurem Mangan (Pat.) *T. Rowan* 856.
- Mellithsäure *A. Baeyer* 273. mit Phenol, Resorcin, Pyrogallus u. s. w. erhitzt *ders.* 658. durch Oxydation aus Kohlenstoff *Schulze* 802. 806.
- Mellophansäure *A. Baeyer* 274.
- Melolonthin *Ph. Schreiner* 763.

- Mesitylen Brom- Nitro- und Amidomesitylensulfosäuren *H. Rose* 59.
- Mesocampfersäure *Wreden* 974.
- Metall Gewinnung von Metallen aus ihren Erzen (Patent) *J. Baggs* 420. Abscheidung aus Silicaten (Patent) *P. Hagenbusch* 685.
- Methan Diphenylmethan *Th. Zincke* 299. 509.
- Methyl Darstellung von Trimethylphosphin *A. W. Hoffmann* 209. 372. Methylbutylcarbinol *C. Schorlemmer* 395. Synthese des Methylalkohols *Lieben und Rossi* 416. Eigenschaften des Trimethylcarbinols *Butterow* 478. Dimethylpseudopropylcarbinol *Pzjanschnikow und Nachapetian* 478. 560. Tetramethylformen *Lwow* 479. Methyläthylenbromür *Fr. Germon* 549. Äthylidimethylcarbinol *Jermolajeff* 560. Methyl- und Dimethylphosphin *A. W. Hofmann* 605. Oxydation von Methylphenylketon *A. Popoff* 720. Einwirkung von Trimethylphosphin auf Monochloressigsäure *Arth. H. Meyer* 736. Methylierung der Phenylgruppe im Anilin *C. A. Martius und A. W. Hoffmann* 742. Methylguanidin siehe Guanidin 878. Oxydation des Trimethylcarbinols *Butterow* 932.
- Methylbenzophenon *Th. Zincke* 513.
- (Methylen) Einwirkung von Zinkäthyl auf Methylenjodid *Lwow* 479. Vortheilhafte Darstellung von Jodmethylen aus Chloroform *Bjuducho* 430. Versuch zur Darstellung von Methylen-diphenyl *ebend.* Trimethylenbromür, Trimethylglycol *Fr. Germon* 349.
- Milchsäure Fleischmilchsäure im Harn eines Trichinosen *F. Wibel und Th. Simon* 139. Bildung aus Zucker ohne Gährung *F. Hoppe-Seyler* 346. isomere Milchsäuren *Wislicenus* 522.
- Mineralöl Behandlung (Patent) *J. E. Duick* 286. Destillation (Patent) *E. S. Southby* 362. *H. F. Howell* 362.
- Molecül Die Lehre vom Molecül *F. Mohr* 491. Molecularverbindungen *Markownikoff* 930.
- Molybdän schwefelsaure Molybdänsäure *C. Schultz-Sellack* 14. Bestimmung des Molybdänsauren Bleioxyd *T. M. Chatard* 280. Constitution des Molybdänoxychlorids *A. W. Cronander* 753.
- Morin mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäureanhydrid erhitzt *A. Baeyer* 664.
- Morphin Einwirkung von Zinkchlorid, salpetriger Säure, Chlorkalk, Salzsäure *E. L. Mayer* 121. Bromtetramorphin Deoxymorphin *Wright* 623. Einwirkung von Monochloressigsäure auf Morphin *H. Huppert* 881.
- Muconsäure, neues Bromadditionsproduct *Ador* 627. Muconsäure (C₆H₈O₄) aus Bromadipinsäure *Limpicht* 805.
- Mykomelinsäure Synthese *O. Jacobsen und A. Emmerling* 951 Constitution *dies.* 953.

N.

- Nahrungsmittel. Concentrirtes (Pat.) *G. Batty* 534.
- Naphtalidin. s. Naphtylamin.
- Naphtalin. Einw. von Chlor auf erhitztes Chlornaphtalin *A. Faust* 64. Naphtalintetrachlorid mit Zink behandelt *Zinin* 289. Einwirk. von Königswasserdämpfen *N. Bunge* 289. Einw. v. SO₂, HCl *Armstrong* 357. Dinitronaphtalin mit Schwefelammonium reducirt (Nitronaphtalidin). Nitronaphtalin aus Nitronaphtalidin *Beilstein u. Kuhlberg* 479. Dampfspannung *A. Naumann* 646. Constitution der isomeren Monosubstitutionsproducte des N.; Bromnaphtalin aus Bromnaphtylamin *P. Rother* 850. Dibromnaphtalin *ders.* 852. Einw. v. BrH auf Mononitronaphtalin *H. Baumhauer* 926.
- Naphtazarin. *A. A. de Aguiar u. Al. G. Baeyer* 251. 438. Constitution *Th. Petersen* 301.

- Naphtochinon.** Trioxynaphtochinon *A. A. de Aguiar u. Al. G. Baeyer* 489.
- Naphtol.** Naphtol mit Phtalsäureanhydrid behandelt (Phtalin u. Phtalëin des Naphtols) *J. Grabowski* 661. Mit Oxalsäure u. Schwefels. erhitzt *ders.* 661. Oxals., Phtalsäurechlorid, Pyromelliths. u. Naphtol *ders.* 725. (Isodinaphtol *W. Smith* 888.) Chinonartige Derivate des Naphtols (Amidonaphtochinon) *E. Ludwig* 970.
- Naphtylamin.** Nitronaphtylamin *Beilstein u. Kuhlberg* 479. Acetnaphtalid, Nitro- u. Brom-acetnaphtalid, Bromnaphtylamin *P. Rother* 850.
- Naphtylpurpursäure.** *E. v. Sommaruga* 94.
- Narkotin.** Mit Schwefelsäure erhitzt (Dimethylnarkotin) *H. E. Armstrong* 129. Formel u. Eigenschaften *O. Hesse* 694.
- Natrium.** Natriumhyposulfit mit saurem chromsaurem Kali versetzt *O. Popp* 58. Kohlensaures Natron (Pat.) *M. Honigmann* 133. Kaustisches Natron (Patent) *W. Helbig* 173. Natron- u. Kali-Gewinnung (Patent) *W. R. Luke* 422. Bestimmung v. Natriumhydrat neben Natriumcarbonat *Tuchschmid* 625. Darstellung (Patent) *H. Larkin u. W. Withe* 854. Werthigkeit des Na. *Wanklyn* 882. Verhalten von schwefels. Na. in Lösung *Tscherbatschoff* 935.
- Nekrologe.** *P. G. Bieber* 175. *O. F. Goll, R. Hofmann* 213. *G. Städeler, Kraut* 425. *G. C. v. Kaiser* 894.
- Neutralisation.** Wärmeentwicklung bei *ders.* *J. Thomsen* 308. 586.
- Nickel.** Brucin- und Strychnineals; Atomgewichtsbestimmung *R. H. Lee* 789. Ueberziehen mit Ni. (Pat.) *E. D. Nagel* 813.
- Nicotin,** Reaction mit Bromwasser auf Nic. *H. Landolt* 773.
- Niederschlag.** Auswaschen gallertförmiger Niederschläge *T. M. Chatard* 279.
- Nilwasser.** Analyse *O. Popp* 57.
- Niob.** Trennung der Säuren von Ta u. Nb. und von Nb. u. Ti. *C. Rammelsberg* 874.
- Niobit.** Analyse *C. Rammelsberg* 875.
- Nitro-** Benzol u. s. f. s. unter Benzol u. s. w. Nitroverbindungen. Mit KOH behandelt *Merz u. Coray* 982.
- Nitrokokkussäure.** Constitution *C. Liebermann u. W. A. v. Dorp* 655.
- Nomenclatur,** Vorschlag zu einer neuen *Filopanti* 415.

O.

- Oel** Destillation von Oelen (Pat.) *J. A. Macintosh* 172.
- Oliben** aus Gummi olibanum *Kurbatoff* 289.
- Oliven** Bestandtheile im Oel derselben *De Luca* 756.
- Oolith** Bestandtheile des Meerwassers im Eisenoolith vom Glärnisch *Baltzer* 983.
- Opiansäure** Einwirkung von Schwefelsäure *C. Liebermann u. C. Chojnacki* 194.
- Opium** Alkaloide des O. *O. Hesse* 693.
- Orcin** Nitroorcine (Trinitroorcinsäure) *Stenhouse* 358. Chlorsubstitutionsproducte des Orcins, Triamido-, Amido-diimido-Orcin *ders.* 629.
- Organismen** Entwicklung in Brunnen und Cloakenwässern *Frankland* 169. Entstehung von Organismen auf der Erde *Thompson* 794.
- Ortsbestimmung** aromatischer Verbindungen *C. Graebe* 501. *H. Hübner* 611.
- Oxalsäure** Einwirkung von Natrium auf Oxalaether *A. Eghis* 580. 976. *S. Friedländer* 710. Aetheroxalsäurechlorid (Aethyloxy-Oxalychlorid) *L. Henry* 598. 644. Einwirkung auf Phenol *A. Baeyer* 660. Einwirkung auf Naphtol *Grobowski* 725.

Oxalursäure Synthese *L. Henry* 644.
 Oxaminsäure, Phenylxaminsäures
 Aethyl *L. Henry* 600.
 Oxydation (Vorlesungsvers.) *V. Wartha*
 94.
 Oxylepidin *Limpricht* und *Schwanert*
 337.
 Oxynaurin = Betain.
 Ozon *Debus* 563. *Brodie* 564.

P.

Paarung Begriff derselben. *C. W. Blomstrand* 41.
 Palladium Legirung mit Blei *A. Bauer* 451. Reducirende Wirkung des Palladiumwasserstoffs *Böttcher* 809.
 Palmitinsäure im Traubenkernöl *A. Fitz* 911.
 Papaverin Einwirkung von Zinkchlorid *E. L. Mayer* 121. Formel und Eigenschaften *O. Hesse* 694.
 Papier Papierbreibereitung (Patent) *D. A. Fyfe* 212. *J. A. Lee* und *E. Sweetapple* 683. *J. Poterson* 938.
 Paraesculetin *H. Schiff* 473.
 Paracyan siehe unter Cyan.
 Paraffin verschiedene Gruppen der Paraffine *Schorlemmer* 564. hochsiedendes Paraffin *J. Galletly* 866.
 Patent Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland 132. 172. 211. 286. 360. 422. 533. 619. 682. 811. 853. 890. 936.
 Petroleum Destillation (Patent) *R. Kell* 135 *E. S. Southby* 362. *H. F. Howell* 362. *G. T. Bonsfield* 423. *J. Galletly* und *W. Mc. Ivor* 682.
 Pflasterung Material für (Pat.) *H. S. Bethell* 683.
 Phenakonsäure identisch mit Fumar-säure *L. Carius* 928.
 Phenol Verhalten der gechlorten Phenole gegen Salpetersäure *Aug. Faust* 159. Phenol mit Jodphosphonium behandelt *A. W. Hofmann* 209. Einwirkung auf Phenylcyanat *A. W. Hofmann* 249. Einwirkung von Königs-wasserdämpfen *N. Bunge* 289. Einwirkung von SO_2HCl auf Nitrophenol *Armstrong* 357. Einwirkung von Salpetersäure auf Dichlorphenol-Schwefelsäure, Dinitrochlorphenol, isomere Dinitrophenole *Armstrong* 530. 531. Phenolfarbstoffe, Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Phenol *A. Baeyer* 658. Einwirkung von Mellithsäure, Pyromellithsäure und Oxalsäure auf Phenol *derselbe* 660. Eigenschaft des chemisch reinen Phenols *N. P. Hamberg* 751. Bromwasser als Reagens auf Phenol *H. Landolt* 770. Phenolsulfosaures Anilin destillirt (Amidobenzolsulfosäure) *L. Pratesi* 970. Paraphenolsulfosäure *E. Kopp* 977. Nitrophenolsulfosäure *Tuchschmid* 977. Pentachlorphenol *Merz* und *Weith* 981. Einwirkung von Schwefel auf Thiophenol *R. Brunner* 984.
 Phenyl Zinntriaethylphenyl *A. Ladenburg* 17. Phenylangolicasäure *R. Fittig* und *P. Bieber* 55. Zersetzung von Diphenylsulfoharnstoff durch salpetrige Säure *Ad. Claus* 144. Phenylcyanat, Einwirkung von Alkoholen und Phenol auf Phenylcyanat *A. W. Hofmann* 246. α und β Phenylcyanat *derselbe* 266. Diphenylmethan *Th. Zincke* 299. Vierfachnitriertes Diphenyl *Sima M. S. Losanitsch* 404. Versuche zur Darstellung von Methylendiphenyl *Blyducho* 430. Oxydation des Diphenylmethans *Th. Zincke* 509. Diphenylsulfosauren *Engelhard* und *Latschinoff* 561. Benzylphenyläther mit Cl und Br behandelt *Fr. Sinteris* 697. Oxydation von Methyl- und Aethylphenylketon *A. Popoff* 720.
 Phlogiston. Theorie *Odling* 421. *Andrews* 794.
 Phloroglucin. Mit Phtalsäureanhydrid m. Schwefels. erhitzt *A. Baeyer* 664
 Phosphat Darstell. von Phosphaten (Patent) *R. Irvine* 853 *C. Morphit*

987. *J. Townsend* 987. *A. M. Clark* 987.
- Phosphor. Bestimmung im Roheisen, Stahl und Stabeisen *F. Kessler* 11. Darst. v. reinem Phosphorwasserstoff (Vorlesungsvers.) *A. W. Hofmann* 200. Zersetzung von PH_3 durch den elektrischen Strom *ders.* 204. 372. Substitution der Alkoholradicale für den Wasserstoff im Phosphorwasserstoff *ders.* 205. Verbesserung der Rose'schen Methode der Phosphorsäurebestimmung *C. E. Monroe* 280. Einw. von PH_3 auf eine ätherische Lösung von Zinkäthyl, Triäthylphosphoniumzinkjodid; Einw. von PH_3 auf Jodmethyl u. Jodäthyl *E. Drechsel* u. *Finkelstein* 352. Einw. v. PH_3 auf die Jodide des Methyls u. Aethyls *A. W. Hofmann* 372. Glycosophosphorsäure *D. Amato* 413. Darstell. und Eigenschaften des Monoäthyl- u. Diäthylphosphins *A. W. Hofmann* 430. Methyl u. Dimethyl-Phosphin *A. W. Hofmann* 605. Einw. von Trimethylphosphin auf Monochloressigsäure *Arth. H. Meyer* 736. Constitution d. Phosphoroxchlorids *A. W. Cronander* 752. Absorptionsvermögen des rothen Ph. *F. Sestini* 756. Phosphorsäurechlorid *A. Geuther* u. *A. Michaelis* 766. Krystallisationsfähigkeit des gewöhnlichen Phosphoroxchlorids u. Phosphoroxbromchlorids *ders.* 769. Energiedifferenz des phosphorsauren Natrons bei verschiedenem Gehalt an Krystallwasser *L. Pfandler* 773. *A. Horstmann* 847. Eigenschaften und Darstellung v. Phosphorsulfobromid *A. Michaelis* 777. Einw. v. Phosphorsäureanhydrid auf Phosphoroxchlorid *G. Gustavson* 853. Reduction von Trichlorphosphoroxyl *Thorpe* 861. Schwefelchlorphosphor *ebend.* Einwirk. v. Br, Cl, BrH, ClH auf Triäthylphosphinoxyd *Crafts* u. *Silva* 864. Vortheilhafteste Form der Phosphorsäurebindung im Ackerboden *Lewitzky* 935.
- Photographie. Anwendung d. Lichtempfindlichkeit d. rothen Blutlaugensalzes auf dies. *H. Vogel* 90. Unters. über das unsichtbare fotogr. Bild. *ders.* 825. Phot. auf Glas (Pat.) *Lake* 938.
- Phtalein. des Phenols *A. Baeyer* 659. des Naphtols *J. Grabowski* 661. 725. des Resorcins *A. Baeyer*. 662. des Hydrochinons, Brenzkatechins, der Pyrogallussäure *ders.* 663. des Phloroglucins *ders.* 664.
- Phtalin. des Phenols 659. *A. Baeyer* 659. des Resorcins *ders.* 662. der Pyrogalluss., des Phloroglucins *ders.* 663. 664.
- Phtalsäure. Hexahydropt., Tartroptals., Brommalopt., Tetrahydropt. *A. Baeyer* 276. Stellung der Carboxyle in d. 3 isom. Phtals. *C. Graebe* 501. Einwirk. von Phtals.-anhydrid u. -chlorid auf Hydroxyderiv. d. arom. Verbind. *A. Baeyer* 457. 555. 658. Einw. v. JH auf Hydropt. u. Hexahydropt. *K. Mizerski* 558. Isophtalsäure *F. Storrs* u. *R. Fittig* 59. *V. Meyer* 261.
- Pikrinsäure. Oxypikrinsäure *J. Schreder* 161.
- Pinus. Bestandtheile der Pinusarten *De Luca* 756.
- Piperidin. Einw. von Aethenbromid *J. W. Brühl* 738.
- Piperonal. Piperonylalkohol Hydro-piperone *J. Remsen* u. *R. Fittig* 58.
- Platinbasen. *C. W. Blomstrand* 48. 639. *P. F. Cleve* 70. 673. Untersuchungen über die Platinmetalle *W. Gibbs* 280. Legirung mit Blei *A. Bauer* 449. Doppelsalz von kohlensaur. Thallium mit Platincyanthallium *R. J. Frisoell* 529. Werthigkeit des Pt. *C. W. Blomstrand* 639.
- Polykras. Analyse *C. Rammelsberg* 875.
- Portugalöl. Oxydationsprod. *Wright* u. *Piesse* 860.
- Präservirung thierischer und pflanz-

Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. IV.

- Heber Stoffe (Patent) *H. Highton* 424.
J. J. Bengough 424.
- Prehnitsäure. *A. Baeyer* 273.
- Prehnomsäure. *A. Baeyer* 274.
- Preisaufgaben. 686.
- Propionamid. *F. Sestini* 414.
- Propionsäure. *F. Sestini* 414.
- Propionsäure. Propionsaures Ammoniak *F. Sestini* 414. Constitution d. β Oxypropionsäure (Hyracryls.) u. der Glycerin-Jodpropionsäure *Wislicenus* 522. Reductionen des Silicopropionsäureäthers *A. Ladenburg* 726. Dibrompropionsäure aus Allylkohol *B. Tollens* 806. Synthese der Propions. aus CO mit Natriumalkoholat *E. Hagemann* 877.
- Propyl. Normaler Propylalkohol aus Allylkohol *B. Tollens* 60, 682. Di-propyl *C. Schorlemmer* 395. Dimethylpseudopropylcarbinol, Einw. v. Zinkäthyl auf Propionylchlorid *Prjanitschnikow* u. *Nachapetian* 478, 560.
- Propylen. Chlorpropylen aus Chlorjodpropylen *Sorokin* 562. Propylen-dinitrin; Einw. von Phosphorsäureanhydrid, alkohol. Ammon., Kaliumsulfat auf Propylenchlorhydrin; Einw. v. Br auf Propylenoxyd *L. Henry* 602.
- Protocatechusäure, Constitution und Darstellung aus Oxybenzoesäure *L. Barth* 633. Bimethyl- und Diaethylprotocatechusäure *R. Koelle* 634. Constitution *M. Ascher* 649.
- Protopin *O. Hesse* 696.
- Pseudoharnsäure, Sulfopseudoharnsäure *M. Nencki* 722.
- Purpursäure, Naphtylpurpursäure *E. v. Sommaruga* 94. Constitution der Metapurpursäure und Isopurpursäure *ders.* 96.
- Pyrit, Behandlung von Pyriten (Pat.) *E. Königs* 893.
- Pyrochlor, Analyse, *C. Raamelsberg* 876.
- Pyrogallussäure mit Phtalsäure erhitzt *A. Baeyer* 457, 663. mit Bernsteinsäureanhydrid, mit Pyromellithsäure, mit Oxalsäure, Aceton u. s. w. *ders.* 663, 664.
- Pyromellithsäure mit Phenol, Naphthol, Resorcin, Pyrogallus. *A. Baeyer* 658. mit Naphthol *J. Grobowski* 726.
- Pyrometer (Patent) *E. W. Newton* 936. *G. Siemens* 936.
- Pyrosmalit, Analyse *F. Wöhler* 60.

Q

- Quecksilber. Legirung mit Blei, *A. Bauer* 450. Doppelsalze des Quecksilberrhodanids *Th. Nordström* 989.
- Quintan, Versuche zur Darstellung, *Lwow* 479.

R

- Reduction (Vorlesungsvers.) *V. Wartha* 94.
- Regianin *Phipson* 799.
- Regiansäure *Phipson* 798.
- Resorcin. Abkömmlinge der Einw. von salpetriger Säure *P. Weselsky* 32. Trinitroresorcinsäure identisch mit Oxypikrinsäure *J. Schreder* 161. Einwirkung von Phtalsäureanhydrid *A. Baeyer* 558. Azoverbindungen des Resorcin; Diazo-R., Dehydro-Diazo-R., Acetyl-Diazo-R., Tetraazo-R., Mononitro-R. *P. Weselsky* 613. mit Phtalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Oxalsäure u. Schwefelsäure behandelt *A. Baeyer* 662.
- Resorufin, Diazo-R., Hydro-Diazo-R., Dihydro-Tetraazo-R., Hydramido-Tetraazo-R., Hydroimido-Tetraazo-Resorufin *P. Weselsky* 613.
- Rosanilin, Constitution, *H. Baumhauer* 547.
- Rosolsäure, Constitution, *R. S. Dale* und *C. Schorlemmer* 574. *A. Baeyer* 660.
- Ruficoccin, Darstellung und Constitution *C. Liebermann* u. *W. A. v. Dorp* 656.
- Rufigallussäure *H. Schiff* 968.
- Runkelrübensyrup, Bestandtheile *Borodulin* 977.

S.

- Säure Darstellung von Säuren und Salzen (Patent) *J. H. Johnson* 620. *H. Kenyon* u. *J. Swindells* 854.
- Salicylsäure, Dinitrosalicylsäure-Methyläther, isomere Chrysanissäure aus demselben *H. Salkowski* 871. Salicylsäure mit POCl_3 behaud., Einw. von PCl_3 auf Nitrosal. und Salicylaldehyd *H. Schiff* 969.
- Salpeter. Isomorphismus von Natronsalpeter mit Kalkspath *L. Meyer* 53. *G. Rose* 104.
- Salpetersäure, Verbindung von Salpeter mit SO_2 *C. Schultz-Sellack* 113. Ursprung salpetersaurer Salze in Trinkwässern *C. Ekin* 130. Einwirkung von Natrium und Natriumamalgam *Divers* 481. Darstellung (Pat.) *J. H. Johnson* 620. Zersetzung der Salpetersäure in der Wärme *L. Carius* 828.
- Salpetrige Säure, Verbindung von salpetrige. Kali mit SO_2 *C. Schultz-Sellack* 113. Reaction zwischen Harnstoff und salpetriger Säure *Ad. Claus* 140. Zersetzung der Sulfobarnstoffe durch salpetrige Säure *ders* 143. Einwirkung auf SO_2 *Ad. Claus* 186. 188. 221. 504. Einwirkung von Wärme auf salpetrigsaures Silberoxyd *E. Divers* 282. Constitution der salpetrigsauren Aether; salpetrigsaurer Aethyläther mit CNK behandelt *V. v. Richter* 467. Einwirkung von SO_2 auf salpetrigsauren Aethyl- und Amyl-äther *Ad. Claus* 509. Einwirkung von Salpetrigsäure-Aether auf aromatische Amine und auf Benzamid *V. Meyer* und *O. Stüber* 962.
- Salz, Constitution der Salze, *Wanklyn* 882.
- Salzgewinnung (Pat.) *W. E. Newton* 535. Darstellung alkalischer Salze (Patent) *J. H. Johnson* 620.
- Sauerstoff. Durch Einw. v. O auf HCl freigemachte Wärme *F. Hurter* 199. Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff *J. Thomsen* 941.
- Schiessbaumwolle *Abel* 883.
- Schmiermaterial (Patent) *J. J. Coleman* 812. *T. Hopes* 813.
- Schwefel. Einwirkung auf Benzol *Fr. Schulze* 33. Schwefelchlorid (SCl_2) *H. Hübner* und *A. Guerout* 55. Einw. von Chlorschwefel auf Anilin bei Gegenwart von CS_2 *Ad. Claus* und *W. Krall* 99. Schwefelstickstoffsäuren *Ad. Claus* 186. 221. 504. Isomere Modification des Schwefelcyanalkiums *A. Fleischer* 190. Einwirkung auf organische Körper, auf Anilin, Toluidin, Benzol *V. Merz* und *W. Weith* 384. Nachweis des Schwefels im Leuchtgas *V. Wartha* 529. Bestimmung von S in Kohle und Coak *Calvert* 799. Schwefelchlorphosphor *Thorpe* 861. Dichlorschwefel *Thorpe* u. *Dalsiel* 861. Gewinnung des Schwefels aus Alkalirückständen (Patent) *T. Rowan* 893.
- Schwefelkohlenstoff, Hydrat desselben *M. Ballo* 118. 294. *V. Wartha* 180. Löslichkeit in Alkohol *C. Tuchschnidt* und *O. Follenius* 583.
- Schwefelsäure. Verbindungen des Schwefelsäureanhydrids *C. Schultz-Sellack* 109. Doppelschwefelsäure *ders.* 110. Schwefelsaures Arsenigsäure-Schwefelsäureanhydrid *ders.* 112. Schwefelsaures Antimonoxyd-Schwefelsäureanhydrid *ebend.* Verbindungen der Haloidsalze und Salpetersäuresalze mit Schwefelsäureanhydrid *ebend.* Verbindungen von Selen, Tellur, Jod mit Schwefelsäureanhydrid *ders.* 113. Einwirkung von Schwefelsäure auf die natürlichen Alkaloide *H. E. Armstrong* 128. Wirkung verdünnter auf Amylon (Vorlesungsvers.) *A. Vogel* 140. Einwirkung von Schwefelsäure auf Opian-säure *C. Liebermann* u. *C. Chojnacki* 194. Einwirkung von Hydrochlor-schwefelsäure auf organische Verbindungen *Armstrong* 356. Fabrikation von Schwefelsäure (Patent) *C. Wigg* 361. *D. H. Lowry* 361. *H. Deason* 533. Darstellung von Schwefelsäure

- (Patent) *P. Spence* 619. *H. Kenyon* u. *J. Swindells* 854. *E. Mc. Conville* 891. *D. Jackson* 937.
- Schwefelwasserstoff, Dissociation, *Beketoff* 923.
- Schweflige Säure, Einwirkung auf salpetrige Säure *Ad. Claus* 186. 188. 221. 504. Darstellung (Patent) *H. Kenyon* und *J. Swindells* 854.
- Seife, Darstellung (Pat.) *S. Desborough* 683. *W. Lorberg* 855. *J. M. Douglas* 891. Flüssige Seife (Patent) *J. Scharr* 892.
- Selen, Verbindung mit SO_2 , *C. Schultz-Sellack* 113. Constitution des Selenoxychlorids *A. W. Cronander* 153. Dissociation des Selenwasserstoffs *Beketoff* 923.
- Silber. Atomgröße und Werthigkeit; Molekulargröße seiner Verbindungen *Wielicenus* 63. Jodsilber mit Silbernitrat orbitzt (Ag_2JNO_3) *ders.* 64. Verbindung von Chlorsilber mit SO_2 , *C. Schultz-Sellack* 113. Scheidung von Silber und Gold im Grossen *F. Gutzkow* 114. Verhalten des Fluorsilbers *Gore* 131. Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze *C. Schultz-Sellack* 210. Einwirkung der Wärme auf salpetrigsaures Silberoxyd *E. Divers* 282. Chemische und mechanische Veränderung der Silberhaloidsalze durch Licht *C. Schultz-Sellack* 344. Legirung mit Blei *A. Bauer* 452. Natrium- und Ammoniumdoppelsalze mit Silbersulfid *N. Svensson* 714. Gegenwärtiger Stand der Blei- u. Silberhüttenprocesse *C. Rammelberg* 834.
- Silicium. Silicopropionsäure, Siliciumdiaethylketon, Siliciumdiaethylketonaether, Siliciumdiaethyl-chloroethin u. -chlorid, Silicoheptylaether *A. Ladenburg* 726. 901. Silicoheptychlorid, Triäthylsilicol *ders.* 902.
- Silicol, Triäthylsilicol *A. Ladenburg* 903.
- Soda. Sodafabrikation (Patent) *E. A. Parnall* 861.
- Sorbin *Delffs* 799.
- Spectrum. Quantitative Bestimmung von Farbstoffen durch den Spectralapparat *K. Vierordt* 327. 457. 519. *W. Freyer* 404. *H. Schiff* 474. Anwendung des Spectralapparats zur Bereitung von Stahl nach Bessemer's Process *Roscoe* 419.
- Spiritus. Vorlauf der Spiritusfabrikation *A. Kekulé* 718. *G. Krämer* und *A. Pinner* 787.
- Stärke. Einwirk. auf Anilin *H. Schiff* 909.
- Stahl, Bestimmung von Phosphor in demselben *F. Kessler* 11. Schmelzen von Eisen und Stahl (Patent) *J. F. Parker* und *F. Sutherland* 286. Stahlfabrikation (Patent) *J. Mason* und *A. Parkes* 287. Eisen und Stahl (Pat.) *J. E. Sherman* 287. Stahlfabrikation (Patent) *J. Brown* 288. Verbrannter Stahl *W. M. Williams* 357. Anwendung des Spectralapparats bei Bereitung von Stahl nach Bessemer *Roscoe* 419. Ueberziehen von Stahl mit Gold und Silber (Patent) *G. Haseltine* 682. Eisen- und Stahlbereitung *ders.* 683. *H. Larkin* 684. Reduction von Eisenerzen zur Darstellung von Stahl (Pat.) *C. W. Siemens* 684. *W. Hackney* 684. Eisen- und Stahlbereitung (Patent) *T. C. Hinde* 811. *J. C. Ridley* 855. *C. W. Siemens* 890. *J. H. Johnson* 894. *T. Rowan* 933.
- Stanntriaethyl u. s. f. s. unter Zinn.
- Stearinsäure im Traubenkernöl *A. Fitz* 911.
- Stickoxydul. Existenz u. Bildung von Stickoxydulsalzen *Divers* 481.
- Stickstoff. Schwefelstickstoffsäuren *Ad. Claus* 186. Werthigkeit des N *ders.* 189. *C. W. Blomstrand* 539. Affinität des H zum N *J. Thomsen* 941.
- Stilbendibromid mit Zink behandelt *Zinin* 289. Stilbenalkohol *Limpricht* und *Schwanert* 804. Constitution *Th. Zincke* 836. oxydirt *ders.* 839. Ver-

- bindung von Stilben mit BrH *ders.* 842.
- Strychnin, Nichtexistenz des blausauren *Weith* 527. Neue Base aus Strychnin (Glycolyl-Strychnin) *Ad. Strecker* 821.
- Styphninsäure (Oxyphninsäure) *J. Schreder* 161.
- Styrol, Synthese *A. Emmertling* und *C. Engler* 147.
- Succinamide (Succinamid, Succinil) *Menschutkin* 559.
- Sulfaldehyd, Verbindung mit Aldehyd, *A. Pinner* 257.
- Sulfanilsäure *E. Ador* u. *V. Meyer* 5. Darstellung aus phenolsulfosaurem Anilin *F. Kopp* 978.
- Sulfooxyazosäuren *Ad. Claus* 186. 221. 505. 507. 508.
- Sulfosäuren. Bildung von Sulfosäuren *Armstrong* 356.
- Sulfverbindungen siehe die ursprünglichen Verbindungen.
- Synanthrose *O. Popp* 58.
- Syrup, Entfärben desselben (Patent) *G. Phillips* 286.
- T.**
- Talg Behandlung (Pat) *J. M. Douglas* 891.
- Tantal Trennung der Säuren von Tantal und Niob *C. Rammelsberg* 874.
- Tantalit Analyse *C. Rammelsberg* 875.
- Tapiolit Analyse *C. Rammelsberg* 875.
- Tartrophalsäure *A. Baeyer* 277.
- Tellur Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid *C. Schultz-Sellack* 113.
- Terpentinöl krystallinisches Kampfen aus Terpentinöl Monochlorhydrat, Einwirkung chloreziehender Reagentien auf Terpentinöl-Monochlorhydrat *Lonatschefsky* 934.
- Tetrahydrophalsäure *A. Baeyer* 276.
- Tetramethylformen *Loow* 479.
- Thallium Doppelsalz von kohlen-saurem Thallium mit Platincyanthallium *R. S. Friswell* 529.
- Thermoelectrische Wirkung von Metallen und Flüssigkeiten *G. Gore* 285.
- Trihydrobenzoösäure siehe unter Benzoösäure 56.
- Thioanilin, Eigenschaften und Derivate *V. Merz* und *W. Weith* 384.
- Thiotoluidin, Eigenschaften u. Derivate *V. Merz* und *W. Weith* 384.
- Thorsäure. Behandlung bei der Analyse *C. Rammelsberg* 875.
- Thymol, Oxydationsproducte *Engelhardt* und *Latschinoff* 561. Einwirkung von Brom und von Salpetersäure auf thymolsulfosaures Kali *ebend.*
- Titan, Trennung der Säuren von Niob und Titan *C. Rammelsberg* 874.
- Tolan-dibromid und — dichlorid mit Zink behandelt *Zinin* 289. Chlortolan, Tolan mit PCl_5 behandelt, mit Brom; Bromtolan mit Eisessig und essigsaurem Silber erhitzt, Sulfotolansäure mit KOH geschmolzen *Limpricht* und *Schwanert* 379.
- Toluidin, Paratoluidin *H. Hübner* und *O. Wallach* 56. Nitroorthotoluidin aus Acetorthotoluidin *Beilstein* u. *Kuhlberg* 289. Thiotoluidin u. Derivate desselben *V. Merz* und *W. Weith* 384. Bromacetmetatoluid, Brommetatoluidin, Dibromtoluidin aus Metatoluidin *Wroblewsky* 479. Trennung des Paratoluidins von Metatoluidin *derselbe* 480. Dimethyltoluidin *C. A. Martius* und *A. W. Hofmann* 746. Acetdibromtoluidin *Wroblewsky* 976. Sulfcarbo-Pseudotoluidin *E. Girard* 985.
- Toluol krystallisiertes *H. Hübner* und *O. Wallach* 56. Bromtoluolsulfosäure *H. Hübner* und *Fr. Müller* 56. *H. Hübner* und *J. Post* 56. Bromtoluolsulfhydrate *ebend.* Einwirkung von Toluolsulfchlorid auf Acetamid, Benzamid, Zimmtsäureamid (Bildung von Nitrilen) *A. Wolkow* 290. Einwirkung von Benzylchlorid und Zinkstaub auf Toluol *Th. Zincke* 299. Orthobromtoluol aus Brommetatoluidin *Wroblew-*

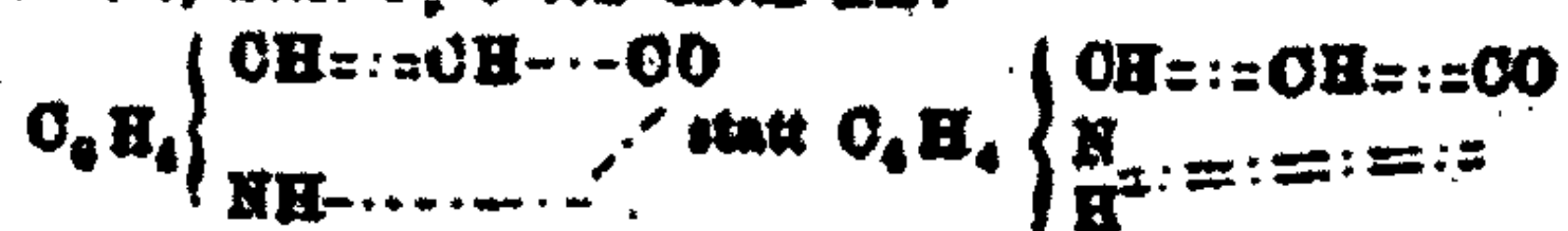
- sky** 479. Dibromtoluol aus dem Diazoperbromid. Bromtoluidin *ebend.* Einwirk. v. Natrium auf die beiden isom. Bromtoluole *Th. Zincke* 396. *Louguine* 514. Reindarstellung von flüssigem Bromtoluol *derselbe* 517. Zwei neue Di-Bromtoluole *Wroblewsky* 560. Benzoylparasulfotoluolamid erhitzt *A. Wolkow* 561. Constitution der Nitrotoluolsulfosäure aus festem Nitrotoluol *M. Ascher* 649. α -Sulfotoluol *H. Hübner* und *N. M. Terry* 680. Disulfotoluolsäure *C. W. Blomstrand* 717. Eigenschaften der Azoverbindungen aus festem und flüssigem Nitrotoluol *Petrieff* 934. Dibromtoluol (aus Acetorthotoluidin und aus Acetdibromtoluidin) *Wroblewsky* 976.
- Toluylen, Toluylenalkohole und Derivate** *Limpricht* und *Schwanert* 804. Constitution *Th. Zincke* 886.
- Toluylsäure, Pseudo- (Iso-) Toluylsäure** aus rohem Xylol *Tawildarow* 410.
- Tolyl, Darstellung und Eigenschaften der Ditolye** *Th. Zincke* 896. *W. Louguine* 514.
- Traubenkernöl, A. Fitz** 442. 910.
- Trithionsäure, neue Bildungsweise** *F. Muck* 446.
- Türkischroth, Färberei** *V. Wartha* 528.
- Typo-Nucleus-Theorie** *O. Richter* 858.
- U.**
- Ueberzug für Holz etc. (Patent)** *H. Pout* 898.
- Umbelliferon, Acetylumbelliferon,** *H. Hlasiwetz* 550.
- Umbellsäure** *H. Hlasiwetz* 552.
- Uran. Basicität von Uranoxyd, schwefelsaures Uran** *C. Schultz-Sellack* 12.
- Urethan. Amylurethan; Bedingungen für Urethan-Bildungen** *A. W. Hofmann* 268.
- V.**
- Valeraldehyd, Darstellung u. Eigenschaft; Einwirkung von Chlor (Monochlorvaleraldehyd); Sulfo- u. Seleno-**valeraldehyd, Selenvaleraldin *Ad. Schröder* 400. Valeraldehydammonium *ders.* 470. Verbindungen mit kohlen-saurem Kali *Lieben* 758. mit alkohol. NH_3 behandelt *Ljubawin* 976.
- Valeraldin** *Ad. Schröder* 468. Carbovaleraldin *ders.* 469.
- Valeriansäure. Krystallwassergehalt des valeriansauren Kalks,** *Barone* 758.
- Valeridin** *Ljubawin* 976.
- Valeritrin** *Ljubawin* 976.
- Verbrennung, reciproke (Vorlesungsvers.)** *V. Wartha* 91. *M. Ballo* 906.
- Verbrennungsöfen für organische Analyse** *Alex. Müller* 1.
- Verdampfung u. Wiederverdichtung fester Körper** *A. Naumann* 646.
- Volum, spezifisches,** *Mendelejeff* 931.
- Vorlesungsversuche** *F. Wöhler* 10. *V. Wartha* 91. *A. Vogel* 140. *A. W. Hofmann* 200. 243. 263. Hydrostatische Wage (Vorlesungsapparat) *Y. Buchanan* 338. *Hoppe-Seyler* 810. *M. Ballo* 906.
- W.**
- Wärme. Ueber die ungleiche Leitungs-**fähigkeit der Gase für Wärme *Fr. Mohr* 85. 486. *R. Clausius* 269.
- Wärmeentwicklung bei der Einwirkung von O auf HCl** *F. Hurter* 199. *J. Thomsen* 596. Neutralisationswärme der im Wasser löslichen Basen und Säuren *J. Thomsen* 308. 586. **Wärme-**wirkungen des Wassers bei Lösungen *F. Mohr* 314. Latente Wärme *ders.* 818. Ableitung des Verhältnisses der Wärme der Gase bei constantem Druck und Volum aus der mechanischen Wärmetheorie *F. Mohr* 490. Ungenauigkeit der von Favre und Silbermann mit dem Quecksilbercalorimeter gemachten thermochemischen Bestimmungen *J. Thomsen* 591. 597. Berechnung der Zersetzungswärme nach der Formel der mechanischen Wärmetheorie *A. Naumann* 760.

- Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf chemischen Erscheinungen *A. Horstmann* 847. Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des NCl , *J. Thomsen* 922. Affinität des H zum Cl , O und N ders. 941.
- Wage, hydrostatische (Vorlesungsapparat) *J. Y. Buchanan* 838.
- Wallnus, Regianin und Regiansäure in ders. *Phipson* 798.
- Wasser. Wärmewirkungen des Wassers bei Lösungen *F. Mohr* 314. Reinigung von Trinkwasser (Patent) *G. Bischof jun.* 423. Beschaffenheit des Meerwassers an der Küste von Bohuslän *J. L. Ekman* 749. Prüfung auf die Güte von Trinkwasser *A. Almén* 750. Bestimmung d. Salpetersäure im Brunnenwasser *Schulze* 802. Wasserbestimmung für sanitätliche Zwecke *Bischof* 860.
- Wasserstoff, metallische Natur dess. *F. Mohr* 239. Affinität zum Cl , O und N . *J. Thomsen* 941.
- Weingeist. Darstellung aus Lichenmoos (Pat.) *J. C. Mewburn* 811.
- Wismuth, schwefelsaures *C. Schultz-Sellack* 12.
- Wöhlerit. Analyse *C. Rammelsberg* 876.
- Wolfram. Trennung des Zinnoxids von W.-Säure *J. H. Talbutt* 279. Constitution des Wolframoxychlorids *A. W. Cronander* 753.
- Wolle. Waschen ders. (Pat.) *P. Toepler* 534.
- X.**
- Xanthophyllit, Vorkommen von Diamanten in demselben *G. Rose* 904.
- Xylidin, Dimethylxylidin *C. A. Martius* und *A. W. Hofmann* 746.
- Xylol des Steinkohlentheers *R. Fittig* 54. Oxydation des rohen *Tawildarow*. 410.
- Y.**
- Yttrium, Trennung der Cer- und Yttriummetalle *C. Rammelsberg* 874.
- Yttritantallit, Analyse *C. Rammelsberg* 875.
- Z.**
- Zapfenlager, Metall für dieselben (Patent) *J. Hoyle* 535.
- Zimmtsäure, Homologe derselben *R. Fittig* und *P. Bieber* 55.
- Zink, Fällung von Zn . und Mn . durch Schwefelammonium *J. H. Talbutt* 279. Einwirkung von Zn . auf Brom- und Chlorkohlenstoffverbindungen *N. Zinin* 288. Zinkphosphid, Einwirkung von Zinkphosphid auf Chloracetyl und Jodaethyl *C. Drexel* und *Finkelstein* 852. Zinkhaltiges Mineral (Hydrozinkit, Zinkblüthe, Zinkonite) *A. Cossa* 412. Trennung edler Metalle von Zn . (Pat.) *G. Haseltine* 422. Legirung von Zn . mit Cu . *A. Bauer* 463. Vorkommen von schwefelsaurem Zn . auf dem Vesuv *Palmeri* 756.
- Zinn, Zinntriäthylphenyl *A. Ladenburg* 17. Reactionen des Stanntriäthyls derselbe 19. Einwirkung von Zinkmethyl auf Zinndiäthyljodid derselbe 20. Trennung von Zinnoxid und Wolframsäure *J. H. Talbutt* 279. Verzinnung auf electrolytischem Wege (Pat.) *J. E. Bingham* 533. Wiedergewinnung von Zinn (Pat.) *W. E. Gedge* 891. *A. Ott* 894.
- Zirkonium, Verbindung mit Brom und Aluminium *E. Meliss* 57. Trennung der Zirkonsäure von anderen Säuren *C. Rammelsberg* 875.
- Zucker. Neue amorphe Zuckerart (Synanthrose) *O. Popp* 58. Verbindungen von Metallsalzen mit Rohrzucker *C. H. Gill* 417. Verwandlung von Rohrzucker in Traubenzucker durch Bierhefe *Hoppe-Seyler* 810. Darstellung von Zucker aus Lichenmoos (Patent) *J. C. Mewburn* 811. Stickstoffhaltige Verbindungen des Zuckers *R. Sachse* 884. *H. Schiff* 908. Raffination von Zucker (Pat.) *H. Gerken* 892.



Berichtigungen.

In No. 1, Seite 8, Zeile 5. -8 von unten lies:



Seite 18, Zeile 10 hinter „Sture“ lies noch:

„und Unterjodsäure ($\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_2(\text{SO}_2)_2$)“.

Seite 55, Zeile 9, 28 u. 29 lies: „Chloracetylbenzol“ statt „Chlormethylbenzol und Chlormethylbenzol“.

Seite 45, Zeile 17 v. o. statt „Nitroxy“ lies: „Nitrosyl“.

Seite 47, Zeile 8 v. u. statt „ H^6N^6 “ lies: „ H^3N^6 “.

Seite 49, Zeile 6 v. o. statt „normal“ lies: „abnorm“.

Seite 50, Zeile 19 v. u. statt „Dithylen“ lies: „Aethylen“.

Seite 50, Zeile 4 v. u. statt „Platoen“ lies: „Platosum“.

Seite 68, Zeile 16 von oben statt „Bäcke“ lies: „Bäcke“.

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 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 118, Zeile 8 von unten lies: „allmältige“ statt „allgemeine“.

In No. 3, Seite 170, Zeile 11 lies: „100,000“ statt „100“.

Seite 179, Zeile 16 lies: „Schacht“ statt „Schaft“.

In No. 4 im Protocoll der Sitzung vom 27. Febr. lies: „Paul Gerhardt Bieber“ statt „August Bieber“.

In No. 5 Seite 221 Zeile 8 lies: „ $(\text{NOH}_2) \cdot (\text{SO}_2\text{K})$ “ statt „ $(\text{NO}_2\text{H}_2) \cdot (\text{SO}_2\text{K})$ “.

Seite 222, Zeile 80 lies: „Sulfamin säuren“ statt „Sulfaminsäure“.

Seite 222, Zeile 81 lies: „Sulfammon säuren und Sulfoxyazosäuren“ statt „Sulfaminsäuren“.

Seite 288 Zeile 4 von unten anstatt „Aetherderivate“ lies: „Haloidderivate“.

Seite 290 Zeile 9 von oben anstatt „Krylon“ lies: „Kryloff“.

In No. 6 Seite 335 Zeile 16 von oben lies: „unrein“ statt „nun rein“.

Seite 347 in der Anmerkung lies: „ausser“ statt „aus“.

Seite 348 Zeile 6 hinter „Auslassungen“ kein Komma.

In No. 7 Seite 417 Zeile 15 von oben anstatt „Blondran de Carolles“ lies: „Blondan de Carolles“.

In No. 8 Seite 479 Zeile 5 lies: „S. 426“ statt „S. 420“.

In No. 9 Seite 489 Zeile 5 v. o. statt „rückende“ lies: „wirkende“.

Seite 498 Zeile 6 v. o. und Zeile 14 v. u. statt „23,788“ lies: „28788“.

Seite 498 Zeile 6 v. o. statt „nämlichen“ lies: „räumlichen“.

Seite 498 Zeile 8 v. o. statt „Lithium“ lies: „Silicium“.

Seite 498 Zeile 9 u. 10 v. u. statt „Chlorsäure“ lies: „Chloressigsäure“.

Seite 521 Zeile 8 v. u. statt „152°“ lies: „159°“.

In No. 10 Seite 562 Zeile 16 v. o. anstatt C^3H^4 lies: C^3H^7

Seite 568 Zeile 10 v. o. anstatt „Monochloräther“ lies: „Monochloraceton“.

Seite 564 Zeile 28 v. o. anstatt „schwer“ lies: „schwerer“.

In No. 11, Tabelle I, anstatt:

Electronegative Reihen	{	—	—	—	Cu 68,8
		—	Mg 24	—	Zn 65
		—	—	—	In 75,5

8. Gr. Lithiumgruppe.

Intermediäre Reihe	Li 7	—	Ca 40	—
	—	Na 23	K 39	—

lies:

8. Gr. Lithiumgruppe.

Electronegative Reihe	—	—	—	Cu 68,8	
	—	Mg 24	—	Zn 65	
Intermediäre Reihen	{	—	—	In 75,5	
		Li 7	—	Ca 40	—
Electropositive Reihe	—	Na 23	K 39	—

- In No. 11 Seite 601 Zeile 14 u. 28 lies: „Oxalursäure“ statt „Oxalsäure“.
- In No. 12 Seite 640 Zeile 15 v. u. statt „andere“ lies: „auch“.
- Seite 677 Zeile 19 v. o. statt „näher in einem“ lies: „in sicher reinem“.
- Seite 677 Zeile 22 v. o. statt „auch“ lies: „doch“.
- In No. 13 Seite 749 Zeile 8 v. u. statt „nördlichen“ lies: „südlichen“.
- Seite 749 Zeile 5 v. u. statt „nämlichen“ lies: „nördlichen“.
- Seite 754 Zeile 15 v. u. statt „den Grund zu“ lies: „einen Grund finden, an“.
- Seite 754 Zeile 18 v. u. statt „finden — wenn“ lies: „zu zweifeln; in keiner Weise aber, wenn“.
- Seite 760 Zeile 8 v. u. lies: „nicht verändert“ statt „verändert“.
- In No. 14 Seite 798 Zeile 10 v. o. lies: „Festen“ statt „Festem“.
- Seite 798 Zeile 8 v. u. lies: „entgegen“ statt „entgangen“.
- Seite 795 Zeile 8 v. u. lies: $\frac{\mu_2 - 1}{d}$ statt $\frac{h_2 - 1}{d}$.
- Seite 795 Zeile 2 v. u. lies: $\frac{\mu - 1}{d}$ statt $\frac{h - 1}{d}$.
- Seite 798 Zeile 18 v. u. „Ainsworth“ statt „Clinsworth“.
- In No. 15 Seite 818 Zeile 12 v. o. und Zeile 8 v. u. lies: „Grahe“ statt „Grah“.
- Seite 818 Zeile 5 v. u. lies: „nach Grahe“ statt „noch Grah“.
- Seite 819 Zeile 20 v. u. lies: „Salzsäure“ statt „Salpetersäure“.
- Seite 821 Zeile 4 v. u. lies: „Fröschen“ statt „Frischen“.
- Seite 821 Zeile 11 v. o. lies: „Römer“ statt „Körner“.
- Seite 822 lies stets „C₂H₂NO₂N“ statt „C₂H₂NO₂N“.
- Seite 857 Zeile 2 v. u. lies: „man durch Druck“ statt „Druck man“.
- Seite 859 Zeile 7 v. o. lies: „Closette“ statt „Closet“.
- Seite 859 Zeile 10 v. o. lies: „Closette-System“ statt „System“.
- Seite 859 Zeile 11 v. u. lies: „für“ statt „auf“.
- Seite 861 Zeile 16 v. o. lies: „VOCl₂“ statt „POCl₂“.
- Seite 861 Zeile 17 v. o. lies: „V₂O₃Cl₂“ statt „P₂O₃Cl₂“.
- Seite 864 Zeile 19 v. u. schalte ein: „wird durch selbes leicht zerlegt“ nach „Phosphorjodür“.
- Seite 868 Zeile 11 v. o. lies: „vermindertem“ statt „verändertem“.
- In No. 16 Seite 888 Zeile v. u. lies: „bloss“ statt „anschliesslich“.
- Seite 888 Zeile 25 v. o. lies: „enthielt“ statt „erhielt“.
- In No. 17 Seite 910 jet zuzusetzen bei „eingegangen“: „als Separat-Abdruck aus den Annalen der Oenologie an Hrn. W.“
- Seite 920 Zeile 11 v. u. lies: „0,1489“ statt „0,1419“.
- Seite 922 Zeile 4 u. 6 v. o. lies: „A. G. Naguet“ statt „A. H. Naquet“.
- In No. 18 Seite 987 Zeile 10 v. o. lies: „Niakornak“ statt „Niakornek“.
- Seite 988 Zeile 22 v. o. lies: „Widmanstätten'schen“ statt „Wiedemann- und Setven'schen“.

Berichtigung zu Jahrgang IV.

No. 11. Seite 628, Zeile 7 ff.

lies:		verlangt:		statt:		Die Analyse ergab: $(C_6H_4SHCOO)_2Ba$ $+ 2\frac{1}{2}H_2O$		verlangt:	
H_2O	9.7 pCt.	9.22 pCt.	H_2O	9.7	9.72	H_2O	9.7	9.67	
Ba	29.97 -	30.92 -	Ba	38.45	-	Ba	38.45	38.33	

